

# **Berechnung von Reaktionsenergien und molekularen Eigenschaften mit lokalen Korrelationsmethoden**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
**Klaus Pflüger**  
aus Kirchheim unter Teck

Hauptberichter: Prof. Dr. H.-J. Werner  
Mitberichter: Prof. Dr. H. Stoll  
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Februar 2008

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

2007



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen</b>	<b>7</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2 Theorie und quantenchemische Methoden</b>	<b>13</b>
2.1 Die Schrödingergleichung . . . . .	13
2.2 Die Hartree-Fock-Methode . . . . .	13
2.2.1 Die Hartree-Fock-Näherung . . . . .	13
2.2.2 Der Hartree-Fock-Formalismus . . . . .	14
2.3 Dynamische Korrelation . . . . .	17
2.4 Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung . . . . .	18
2.5 Die Coupled-Cluster-Methode . . . . .	22
2.5.1 Die Coupled-Cluster-Wellenfunktion . . . . .	22
2.5.2 Die verschiedenen CC-Methoden . . . . .	23
<b>3 Lokale Korrelationsmethoden</b>	<b>25</b>
3.1 Lokalisierung der besetzten Orbitale . . . . .	25
3.1.1 Lokalisierung nach Boys . . . . .	26
3.1.2 Lokalisierung nach Edmiston und Ruedenberg . . . . .	26
3.1.3 Die Pipek-Mezey-Lokalisierung . . . . .	26
3.2 Beschränkung der Anregungen auf Domänen . . . . .	28
3.2.1 Virtueller Raum aus PAOs . . . . .	28
3.2.2 Standarddomänen . . . . .	28
3.2.3 Erweiterte Domänen . . . . .	30
3.3 Paarnäherungen . . . . .	30
3.3.1 Paardomänen und Tripeldomänen . . . . .	30
3.3.2 Klassifizierung der Paare . . . . .	31
3.3.3 Dreifachanregungen . . . . .	32

3.4	Lokales MP2 . . . . .	33
3.4.1	Die MP2-Gleichungen in PAO-Basis . . . . .	33
3.4.2	Lokale Näherungen im LMP2: Paarlisten und Domänen . . . . .	33
3.4.3	Lokalisierungsstufen in Molpro . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Herleitung der Gleichungen für die lokalen MP2-Polarisierbarkeiten</b>	<b>37</b>
4.1	Eigenschaften als Ableitungen der Energie . . . . .	37
4.2	Dipolmomente und Polarisierbarkeiten im HF . . . . .	39
4.3	Eigenschaften in der MP2-Näherung . . . . .	40
4.3.1	Die Ableitung der MP2-Energie . . . . .	40
4.3.2	Die Ableitung des Hylleraas-Funktional . . . . .	41
4.3.3	Coupled perturbed Hartree Fock . . . . .	41
4.3.3.1	Lösung des linearen Gleichungssystems . . . . .	43
4.3.4	Die CPL-Gleichung . . . . .	44
4.3.5	Die Z-Vektor-Methode . . . . .	46
4.3.6	Die Lagrange-Methode . . . . .	48
4.3.6.1	Die Z-CPL-Gleichung . . . . .	51
4.3.6.2	Die Z-CPHF-Gleichung . . . . .	52
4.3.7	Die Berechnung der Dipolmomente . . . . .	53
4.3.8	Die zweite Ableitung der LMP2-Energie . . . . .	54
4.3.9	Die Ableitung der Amplituden . . . . .	55
4.3.10	Die Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung . . . . .	58
4.3.11	Die Z-CPL-Gleichung erster Ordnung . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Berechnung von Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten</b>	<b>63</b>
5.1	Die Implementierung der Polarisierbarkeiten in Molpro . . . . .	63
5.1.1	CPHF-Gleichung . . . . .	63
5.1.2	Kanonische MP2-Polarisierbarkeiten . . . . .	64
5.1.3	Lokale MP2-Polarisierbarkeiten . . . . .	66
5.2	Der Vergleich mit numerischen Ableitungen . . . . .	69
5.3	Dipolmomente und Polarisierbarkeiten aus kanonischen und lokalen Rechnungen . . . . .	72
5.3.1	Allgemeines . . . . .	72
5.3.2	Der Vergleich von MP2, CCSD und CCSD(T) mit experimen- tellen Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten . . . . .	75

5.3.3	Der Vergleich der MP2-Rechnungen mit experimentellen Werten	82
5.3.4	Der Vergleich der lokalen MP2-Rechnungen mit den kanonischen	84
5.3.5	Genauere Betrachtung ausgewählter Moleküle . . . . .	90
5.4	Lokale CCSD-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten . . . . .	96
5.4.1	Allgemeines . . . . .	96
5.4.2	Ergebnisse . . . . .	97
5.5	Anwendbarkeit der lokalen Methoden zur Berechnung von Eigenschaften	108
<b>6</b>	<b>Reaktionsenergien</b>	<b>111</b>
6.1	Experimentelle Reaktionsenergien . . . . .	111
6.2	Nullpunktsschwingungsenergien und thermische Korrekturen . . . . .	114
6.3	Allgemeines . . . . .	116
6.3.1	Verwendete Basissätze . . . . .	117
6.3.1.1	Basissatzextrapolation . . . . .	118
6.3.1.2	Fitting-Basissätze . . . . .	119
6.4	Kanonische Rechnungen . . . . .	119
6.4.1	Basissatzabhängigkeit der Hartree-Fock-Rechnungen . . . . .	119
6.4.2	Abweichung der berechneten Reaktionsenergien von den experimentellen Werten . . . . .	121
6.4.2.1	Der Vergleich der verschiedenen Korrelationsmethoden	121
6.4.2.2	Die Basissatzabhängigkeit der CCSD(T)-Rechnungen	122
6.4.2.3	Nullpunktsschwingungen und thermische Korrekturen mit MP2-Frequenzen . . . . .	125
6.4.2.4	Korrektur der CCSD(T)-Rechnungen mit extrapolierten DF-MP2-Energien . . . . .	126
6.4.2.5	Diskussion der Genauigkeit der CCSD(T)-Rechnungen	127
6.5	Lokale Rechnungen . . . . .	129
6.5.1	Der Einfluss der lokalen Näherungen . . . . .	130
6.5.1.1	Der Einfluss der Domänennäherung bei LMP2 und LCCSD(T0) . . . . .	130
6.5.1.2	Der Einfluss der Paarnäherung bei LCCSD(T0) LMP2	131
6.5.2	Die Basissatzabhängigkeit der lokalen Näherungen . . . . .	132
6.5.2.1	Kanonische DF-MP2-Korrekturen bei lokalem CCSD(T)	135
6.5.3	Die Abweichung der lokalen Rechnungen von den experimentellen Werten . . . . .	136

6.6	Hochgenaue Rechnungen für die Reaktionen mit Vinylchlorid . . . . .	140
6.6.1	Allgemeines . . . . .	140
6.6.2	Das HEAT-Schema . . . . .	142
6.6.2.1	Geometrieoptimierungen . . . . .	142
6.6.2.2	HF- und CCSD(T)-Energien . . . . .	142
6.6.2.3	Beiträge zur Korrelationsenergie auf höherem Level . . . . .	143
6.6.2.4	Nullpunktsschwingungsenergien . . . . .	144
6.6.2.5	Diagonale Born-Oppenheimer-Korrektur . . . . .	145
6.6.2.6	Relativistische Effekte . . . . .	146
6.6.2.7	Ergebnisse . . . . .	146
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>153</b>
<b>8</b>	<b>Summary</b>	<b>159</b>
<b>A</b>	<b>Mathematischer Anhang</b>	<b>163</b>
A.1	Transformation der MP2-Gleichungen in PAO-Basis . . . . .	163
A.1.1	Die Residuum-Gleichung in PAO-Basis . . . . .	164
A.1.2	Das Hylleraas-Funktional in PAO-Basis . . . . .	164
A.1.3	MP2 in der Lokalisierungsstufe 1 . . . . .	165
A.2	Parametrisierung der Änderungen der Lokalisierungskoeffizienten . . . . .	166
A.2.1	Dipolmomente aus der Ableitung der Energieformel . . . . .	167
<b>B</b>	<b>Tabellen zu den Reaktionsenergien</b>	<b>169</b>
B.1	Kanonische Rechnungen . . . . .	169
B.2	Lokale Rechnungen . . . . .	173

# Abkürzungen

AO	Atomorbital
au	<i>atomic units</i>
BSSE	<i>basis set superposition error</i>
BP86	Becke-Perdew (Dichtefunktional)
CC	<i>coupled cluster</i>
CCSD	<i>singles and doubles CC</i>
CCSDT	<i>singles, doubles, and triples CC</i>
CCSDTQ	<i>singles, doubles, triples, and quadruples CC</i>
CCSD(T)	CCSD mit störungstheoretischer <i>triples</i> -Korrektur
CCSDT(Q)	CCSD mit störungstheoretischer <i>quadruples</i> -Korrektur
CEPA	<i>coupled electron pair approximation</i>
CI	<i>configuration interaction</i>
CISD	<i>singles and doubles CI</i>
CPHF	<i>coupled perturbed HF</i>
CPL	<i>coupled perturbed localization</i>
DBOC	<i>diagonal Born-Oppenheimer correction</i>
DF	<i>density fitting</i>
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DIIS	<i>direct inversion of the iterative subspace</i>
DKH	Douglas-Kroll-Hess
FCI	<i>full CI</i>
HEAT	<i>high-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry</i>
HF	Hartree-Fock
LCAO	<i>linear combination of atomic orbitals</i>
LCCSD	lokales CCSD
LCCSD(T)	lokales CCSD(T)
LCCSD(T0)	lokales CCSD(T) mit (T0)-Näherung

LMP2	lokales MP2
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
PAO	projiziertes AO
QCISD	<i>singles and doubles quadratic CI</i>
RHF	<i>restricted HF</i>
RI	<i>resolution of the identity</i>
SCF	<i>self-consistent field</i>
SCS	<i>spin component scaled</i>
SO	<i>spin-orbit</i>
UHF	<i>unrestricted HF</i>
ZPV	<i>zero point vibration</i>
ZPVE	<i>zero point vibrational energy</i>

# 1 Einleitung

Möglichst genaue quantenchemische Rechnungen sind von großem Interesse, sowohl für die wissenschaftliche, als auch für die industrielle Forschung. Die besten Ergebnisse erhält man im allgemeinen mit *ab-initio*-Methoden. Die *ab-initio*-Verfahren liefern numerische Lösungen der Schrödinger-Gleichung, ohne experimentelle Ergebnisse einzubeziehen. Bei den gebräuchlichen *ab-initio*-Ansätzen für Moleküle wird die Wellenfunktion in einer Basis von Atomorbitalen entwickelt. Der Vorteil der *ab-initio*-Methoden ist, dass die Wellenfunktion mit der sogenannten FCI-Methode (*full configuration interaction*) in der verwendeten Basis die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung liefert. Der Rechenaufwand für die FCI-Methode skaliert jedoch exponentiell mit der Anzahl der Elektronen. Deshalb wurden verschiedene Näherungen eingeführt, die zu einer algebraischen Skalierung führen.

Die Hartree-Fock-Methode [1–3], bei der die Orbitale für jeweils ein Elektron im gemittelten Feld aller anderen iterativ optimiert werden, skaliert mit  $\mathcal{O}(N^4)$ , d.h. proportional zu der vierten Potenz der Zahl  $N$  an Elektronen. In dieser Näherung wird jedoch vernachlässigt, dass sich Elektronen unterschiedlichen Spins nicht unabhängig voneinander bewegen, sondern einander ausweichen. Dieser Effekt wird dynamische Elektronenkorrelation genannt.

Um mit quantenchemischen Rechnungen genaue Vorhersagen treffen zu können, muss die dynamische Elektronenkorrelation berücksichtigt werden. Die Korrelationsenergie, die aus diesem Effekt resultiert, wird näherungsweise durch die verschiedenen Korrelationsmethoden bestimmt. Sehr verbreitete Verfahren sind störungstheoretische Methoden wie MP2 [4] und die *coupled-cluster*-Methoden CCSD [5] und CCSD(T) [6]. Das MP2-Verfahren skaliert mit  $\mathcal{O}(N^5)$ , CCSD mit  $\mathcal{O}(N^6)$  und CCSD(T) mit  $\mathcal{O}(N^7)$ .

Durch zusätzliche Näherungen lässt sich das Skalierungsverhalten noch weiter verbessern. Für das Hartree-Fock-Verfahren wurden quadratisch skalierende Algorithmen

entwickelt [7,8], die durch sogenanntes *prescreening* vernachlässigbare Beiträge durch geeignete Abschätzungen frühzeitig erkennen und die Berechnung vermeiden. Durch Einführung weiterer Näherungen konnten schließlich linear skalierende Hartree-Fock-Verfahren [9,10] entwickelt werden.

Auch bei den Korrelationsmethoden ist es möglich, das Skalierungsverhalten zu verbessern. Dies wurde durch die lokalen Korrelationsmethoden, die von Pulay vorgeschlagen wurden [11], ermöglicht. Nach den ersten Implementierungen von Saebø und Pulay für die Møller-Plesset-Störungstheorie und das CEPA-Verfahren [12–16] und von Hampel und Werner für CCSD [17], wurden durch Kombination mit integraldirekten Verfahren [18] linear skalierende Algorithmen für MP2 [19–21], CCSD [22] und CCSD(T) [23,24] entwickelt und innerhalb des Programmpakets Molpro [25] implementiert.

Die Transformation der Zweielektronenintegrale, die von vier Indizes abhängen, ist bei MP2 der aufwendigste Schritt und hat auch bei den höheren Korrelationsmethoden einen erheblichen Anteil am Rechenaufwand. Durch das sogenannte *density-fitting* (DF), bei dem die Vierindexintegrale durch Produkte aus Zweiindex- und Dreindexintegrale angenähert werden, kann die Transformation beschleunigt werden. Diese Näherung wurde zuerst in der Dichtefunktionaltheorie (DFT) angewandt [26–28]. Feyereisen *et al.* [29,30] haben diese Methode für die Integraltransformation in der MP2-Näherung eingeführt und RI-MP2 (*resolution of the identity*) genannt. Dieser Ansatz wurde von vielen weiteren Autoren aufgegriffen und weiterentwickelt (siehe dazu den Übersichtsartikel [31] und die Literaturzitate darin).

Im Zusammenhang mit den lokalen Methoden wurde die lokale *density-fitting*-Methode von Werner, Manby und Knowles [32] entwickelt und für Hartree-Fock [33], LMP2 [32,34] und LCCSD(T) [35] verwendet.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der lokalen Näherungen auf elektrische Dipolmomente und statische Dipol-Polarisierbarkeiten untersucht. Die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten gehören zu den Eigenschaften, die sich nach der *response*-Theorie aus der Ableitung der Energie nach einer äußeren Störung berechnen lassen [36].

Die elektrischen Dipolmomente erhält man aus der ersten und die Polarisierbarkeiten<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>In dieser Arbeit wurden die statischen Dipol-Polarisierbarkeiten untersucht.

---

aus der zweiten Ableitung der Energie nach einem äußeren elektrischen Feld.

In vielen Fällen ist es möglich, die Ableitungen numerisch zu bilden, was jedoch Nachteile gegenüber der analytischen Ableitung mit sich bringt. Durch die sehr kleinen Energiedifferenzen gibt es oft Probleme mit der numerischen Genauigkeit. Ein weiterer Nachteil ist, dass für jede Ableitung mehrere Energierechnungen nötig sind, was vor allem bei Frequenzrechnungen mehratomiger Moleküle einen nicht unerheblichen Aufwand bedeutet. Für bestimmte Eigenschaften, wie zum Beispiel die magnetischen, sind numerische Ableitungen nicht möglich. Der gestörte Hamiltonoperator eines Moleküls in einem magnetischen Feld ist komplex, so dass die numerische Ableitung mit den üblichen Quantenchemieprogrammen nicht durchgeführt werden kann.

Die analytischen Ableitungen hielten 1969 mit den ersten Arbeiten von Pulay über HF-Gradienten [37] Einzug in die Quantenchemie. Weitere Meilensteine waren die zweiten Ableitungen auf HF-Niveau und die MP2-Gradienten von Pople *et al.* [38] und die zweiten MP2-Ableitungen von Handy *et al.* [39] und Bartlett *et al.* [40]. In der Zwischenzeit wurden Gradienten und zweite Ableitungen zur Berechnung verschiedener Eigenschaften für die gängigen *ab-initio*-Methoden entwickelt. Eine ausführliche Übersicht und die Literaturzitate dazu findet man in [36].

Um bei der Berechnung der Eigenschaften von dem günstigen Skalierungsverhalten der lokalen Methoden Gebrauch machen zu können, wäre ein Programm wünschenswert, das die Ableitungen in der lokalen Form beherrscht. In Molpro waren vor dieser Arbeit nur die analytischen Gradienten für lokales MP2 [34, 41] und lokales QCISD [42] implementiert.

Von Gauß [43] wurde ein Programm zur analytischen zweiten Ableitung der lokalen MP2-Energie zur Berechnung von chemischen Verschiebungen in der Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) implementiert. Dabei handelt es sich jedoch nur um eine Testimplementierung der lokalen MP2-Methode in ACESII [44], die die vielfältigen Optionen und die günstige Skalierung, wie sie mit Molpro möglich sind, nicht bietet.

Deshalb sollten die analytischen zweiten Ableitungen innerhalb des Programmpakets Molpro implementiert werden. Da bisher noch kein Programm zur Berechnung analytischer zweiter Ableitungen der MP2-Energie in Molpro vorhanden war,<sup>2</sup> wurde im ersten Schritt die zweite Ableitung der kanonischen MP2-Energie zur Berechnung von

---

<sup>2</sup>Es waren bisher nur die analytischen zweiten Ableitungen der HF- und MCSCF-Energie möglich.

Polarisierbarkeiten implementiert. Im zweiten Schritt wurden die lokalen Näherungen in die zweite Ableitung eingeführt. Dabei handelt es sich um eine Pilotimplementierung, die noch nicht effektiv alle lokalen Näherungen ausnutzt.

In der vorangegangenen Diplomarbeit [45] wurde der Einfluss der lokalen Näherungen auf die Berechnung von Reaktionsenergien untersucht. In der vorliegenden Arbeit wird diese Untersuchung fortgeführt. Ein Ziel war, durch die Verwendung von größeren Basissätzen genauere Ergebnisse, die die experimentell bestimmten Reaktionsenthalpien besser reproduzieren, zu erlangen. Außerdem wurde durch die Variation der Domänengröße und der Parameter der sogenannten Paarnäherung der Einfluss der lokalen Näherungen systematisch untersucht.

Im folgenden Kapitel werden die Korrelationsmethoden und die lokalen Näherungen, die für die Berechnung der Eigenschaften und Reaktionsenergien verwendet wurden, vorgestellt. Die Theorie der kanonischen und lokalen MP2-Methode wird ausführlicher behandelt, da diese als Grundlage für den folgenden Teil benötigt wird. Danach wird die Theorie der ersten und zweiten Ableitung der lokalen MP2-Energie nach einem äußeren elektrischen Feld hergeleitet. In Kapitel 5 wird dann die Implementierung der zweiten Ableitung in Molpro und die Überprüfung des Programms mit numerischen Ableitungen beschrieben. Im Anschluss wird der Einfluss der lokalen Näherungen bei der Berechnung von Polarisierbarkeiten untersucht. In Kapitel 6 werden dann die Einflüsse der lokalen Näherungen auf die Berechnung von Reaktionsenergien und der Vergleich mit experimentellen Werten diskutiert. Außerdem werden die Ergebnisse von hochgenauen *ab-initio*-Rechnungen für die Reaktionen des Vinylchlorids präsentiert. Diese Rechnungen wurden im Rahmen eines gemeinsamen Projekts [46] mit Michael Harding und Jürgen Gauß durchgeführt, um die Standardbildungsenthalpie von Vinylchlorid, für die in der Literatur verschiedene widersprüchliche experimentelle Werte angegeben werden, genauer zu spezifizieren.

# 2 Theorie und quantenchemische Methoden

## 2.1 Die Schrödingergleichung

Das Ziel der quantenchemischen *ab-initio*-Methoden ist, eine möglichst effektive Näherungslösung der zeitunabhängigen elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

zu finden. Der elektronische Hamilton-Operator  $\hat{H}$  kann in einen Einelektronen- und in einen Zweielektronenterm aufgespalten werden:

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}(i) + \sum_{i>j}^N r_{ij}^{-1}. \quad (2.2)$$

Der Einelektronenoperator  $\hat{h}(i)$  ist ein Differentialoperator und beschreibt die kinetische Energie und die Wechselwirkung des Elektrons  $i$  mit den Atomkernen. Der Zweielektronenoperator  $r_{ij}^{-1}$  beschreibt die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen. Der problematische Term ist der Zweielektronenoperator, der die Elektronenkoordinaten miteinander koppelt. Durch diese Kopplung kann die Differentialgleichung nicht mehr geschlossen gelöst werden. Eine Lösung ist nur durch Näherungsverfahren zugänglich.

## 2.2 Die Hartree-Fock-Methode

### 2.2.1 Die Hartree-Fock-Näherung

In der Hartree-Fock-Methode [1,2] wird der Zweielektronenoperator durch einen effektiven Einelektronenoperator ersetzt, der die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem

gemittelten Feld der übrigen Elektronen beschreibt. Die Hartree-Fock-Wellenfunktion ist das antisymmetrisierte Produkt von Eielektronen-Orbitalen.

Roothaan [3] hat die LCAO-Methode (*linear combination of atomic orbitals*) zur Lösung der Hartree-Fock-Näherung eingeführt, bei der die Molekülorbitale (MOs) als eine Linearkombination von Atomorbitalen (AOs) gebildet werden. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die Optimierung der Orbitale durch Matrix- und Vektormultiplikationen in der Basis der Atomorbitale ausgedrückt werden kann, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Die Matrix- und Vektormultiplikationen können mit Computern sehr effektiv durchgeführt werden, deshalb wird dieser Ansatz in den quantenchemischen Programmen fast ausnahmslos verwendet.

Die ursprüngliche Formulierung für *closed-shell*-Moleküle, bei denen alle Orbitale doppelt besetzt sind, wurde auf zwei verschiedene Arten auf *open-shell*-Moleküle erweitert. Von Pople und Nesbet [47] stammt die *unrestricted*-Hartree-Fock-Methode (UHF), bei der die Spinorbitale für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin getrennt optimiert werden, so dass für die abgeschlossenen Schalen unterschiedliche Ortsorbitale für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin resultieren. Roothaan hat die *restricted open-shell*-Hartree-Fock-Methode (ROHF) eingeführt [48], bei der die doppelt besetzten Orbitale für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin gleich sind. Die Unterschiede sowie die Vor- und Nachteile der beiden Methoden sind inzwischen wohlbekannt und können in den Lehrbüchern der Theoretischen Chemie wie zum Beispiel [49] nachgelesen werden.

### 2.2.2 Der Hartree-Fock-Formalismus

Die Herleitung der CPHF-Gleichung in Abschnitt 4.3.3, die die Ableitungen der MO-Koeffizienten liefert, geht vom *closed-shell*-Hartree-Fock-Formalismus aus. Deshalb wird in diesem Abschnitt näher darauf eingegangen.

Im *closed-shell*-Fall ist die Hartree-Fock-Energie durch

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_i^N h_{ii} + \sum_{ij}^N \{2(ii|jj) - (ij|ji)\} \quad (2.3)$$

gegeben. In Gleichung (2.3) gehen die Matrixelemente über den Eielektronenoperator

$$h_{ij} = \langle \phi_i^*(\mathbf{r}_1) | \hat{h} | \phi_j(\mathbf{r}_1) \rangle = \langle i | \hat{h} | j \rangle \quad (2.4)$$

und die Zweielektronenintegrale

$$(ij|kl) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_2) \quad (2.5)$$

ein.

In der LCAO-Näherung [3] werden die Molekülorbitale  $\phi_i$  als Linearkombination von Atomorbitalen  $\chi_\mu$

$$\phi_i = \sum_{\mu} \chi_{\mu} C_{\mu i} \quad (2.6)$$

mit den MO-Koeffizienten  $C_{\mu i}$  gebildet. Die Atomorbitale  $\chi_\mu$  sind im allgemeinen nicht orthogonal zueinander. Die Überlappungen der Atomorbitale  $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$  werden in der Überlappmatrix  $\mathbf{S}$  zusammengefasst.

Im allgemeinen gibt es weit mehr Möglichkeiten, Linearkombinationen aus den Atomorbitalen zu bilden als Elektronen vorhanden sind. Bei der Hartree-Fock-Rechnung werden die energetisch am tiefsten liegenden Molekülorbitale mit jeweils 2 Elektronen besetzt und optimiert.

Die besetzten Orbitale werden in dieser Arbeit mit den Indizes  $i, j, k, \dots$  versehen, die unbesetzten virtuellen Orbitale mit  $a, b, c, \dots$ . Die Indizes  $r, s, t, \dots$  beziehen sich allgemein auf besetzte und virtuelle Orbitale. Die Hartree-Fock-Wellenfunktion  $\Psi^0$  ist das antisymmetrisierte Produkt aus den besetzten Orbitalen  $\phi_i$  und lässt sich als Determinante darstellen, der sogenannten Slater-Determinante.

In der LCAO-Methode setzt man diesen Ansatz in Gleichung (2.3) ein, variiert die Koeffizienten  $C_{\mu i}$  und sucht das Minimum der Energie bezüglich dieser Variationen mit der Nebenbedingung, dass die Orbitale orthogonal bleiben. Diese Nebenbedingung  $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1}$  wird durch das Lagrange-Funktional

$$2 \sum_i^N h_{ii} + \sum_{ij}^N \{2(ii|jj) - (ij|ji)\} - \sum_{rs} \epsilon_{rs} \{[\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}]_{rs} - \delta_{rs}\} \quad (2.7)$$

berücksichtigt. Die Ableitung ist wohlbekannt und kann in den Lehrbüchern der Theoretischen Chemie, wie zum Beispiel [49], nachgelesen werden. Das Ergebnis dieser Ableitung ist

$$\hat{f}|j\rangle = \sum_k \epsilon_{kj} |k\rangle \quad (2.8)$$

mit dem Fock-Operator  $\hat{f}$ . Durch Multiplikation mit  $\langle i|$  von links erhält man

$$\langle i|\hat{f}|j\rangle = f_{ij} = \epsilon_{ij} , \quad (2.9)$$

d.h. die Lagrange-Multiplikatoren  $\epsilon_{ij}$  entsprechen den Matrixelementen

$$f_{ij} = h_{ij} + \sum_k \{2(ij|kk) - (ik|jk)\} \quad (2.10)$$

über den Fock-Operator.

Durch die Konstruktion der Gesamtwellenfunktion als Determinante ändern sich die Wellenfunktion und die Energie durch Orbitaltransformationen im besetzten und im virtuellen Raum nicht. Die Brillouin-Bedingung

$$f_{ai} = 0 \quad (2.11)$$

ist hinreichend für die optimalen MO-Koeffizienten zur Minimierung der Energie.

Die Matrixelemente  $f_{ij}$  und  $f_{ab}$  sind dagegen nicht eindeutig bestimmt. Man bestimmt deshalb die Molekülorbitale so, dass die Fock-Matrix diagonal wird, d.h.

$$f_{ij} = \delta_{ij}\epsilon_i \quad \text{und} \quad f_{ab} = \delta_{ab}\epsilon_a . \quad (2.12)$$

Dadurch erhält man die sogenannten kanonischen Orbitale, die der Molekülsymmetrie entsprechen und sich meist über das gesamte Molekül ausdehnen. Die  $\epsilon_i$  entsprechen den Orbitalenergien und können zur Berechnung von Ionisierungsenergien verwendet werden (Koopmans Theorem).

Prinzipiell ist es aber auch möglich, durch unitäre Transformationen im besetzten Raum lokalisierte Molekülorbitale zu erzeugen.

Für das Lösen der Hartree-Fock-Gleichung ist es günstiger, die Fock-Matrix in AO-Basis zu transformieren:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_k \sum_{\rho\sigma} C_{\rho k} C_{\sigma k} \{2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\sigma|\rho\nu)\} . \quad (2.13)$$

Man führt die Dichtematrix  $\mathbf{D}$  mit den Elementen

$$D_{\rho\sigma} = 2 \sum_k C_{\rho k} C_{\sigma k} \quad (2.14)$$

ein und erhält damit den Zweielektronenteil der Fock-Matrix

$$\mathbf{G}(\mathbf{D})_{\mu\nu} = \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} \left\{ (\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu) \right\}. \quad (2.15)$$

Die Integrale  $h_{\mu\nu}$  und die Zweielektronenintegrale  $(\mu\nu|\rho\sigma)$  in AO-Basis sind von den MO-Koeffizienten unabhängig und können deshalb vor den Hartree-Fock-Iterationen berechnet werden.

Die optimierten MO-Koeffizienten erhält man durch die iterative Lösung des verallgemeinerten Eigenwertproblems

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCA}, \quad \Lambda_{rs} = \delta_{rs}\epsilon_r, \quad (2.16)$$

den Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen [3].

Die MO-Koeffizienten gehen in die Fock-Matrix ein, deshalb muss in jeder Iteration die Fock-Matrix neu aufgebaut werden. Die Orbitale werden iterativ bis zur Selbstkonsistenz optimiert, man spricht deshalb auch vom SCF-Verfahren (*self consistent field*).

## 2.3 Dynamische Korrelation

Die Hartree-Fock-Methode berücksichtigt nur die statische Wechselwirkung eines Elektrons mit dem gemittelten Feld aller anderen Elektronen. Es wird jedoch nicht berücksichtigt, dass sich die Elektronen nicht unabhängig voneinander bewegen, sondern einander ausweichen. Die daraus resultierende Absenkung der Energie wird Korrelationsenergie genannt.

Um die Korrelationseffekte zu erfassen, wird die Wellenfunktion in der Basis der Slater-Determinanten entwickelt, die aus den besetzten und virtuellen Hartree-Fock-Orbitalen gebildet werden. Die Slater-Determinanten werden durch die Zahl von Anregungen bezüglich des Hartree-Fock-Grundzustands klassifiziert. Bei einer Anregung wird ein Elektron von einem besetzten Orbital  $|i\rangle$  der Hartree-Fock-Wellenfunktion  $\Psi^{(0)}$  in ein virtuelles Orbital  $|a\rangle$  verschoben, d.h. in der Slater-Determinante wird das Orbital  $|i\rangle$  durch  $|a\rangle$  ersetzt. Diese Slater-Determinanten werden auch Konfigurationen genannt. Man unterscheidet dabei Einfachanregungen  $\Phi_i^a$ , Doppelanregungen  $\Phi_{ij}^{ab}$ ,

Dreifachanregungen  $\Phi_{ijk}^{abc}$  usw. In den CI-Verfahren (*configuration interaction*) wird die Wellenfunktion durch eine Linearkombination der verschiedenen Konfigurationen gebildet. Die Koeffizienten der Linearkombination werden durch die variationelle Minimierung der Energie bestimmt.

Wird die Wellenfunktion als Linearkombination aller möglichen Anregungen gebildet und die Energie in dieser Basis minimiert, so spricht man von FCI (*full configuration interaction*). Dieser Ansatz liefert die exakte Energie in der gewählten AO-Basis. Da der Rechenaufwand der FCI-Methode exponentiell mit der Molekülgröße wächst, kann diese nur für sehr kleine Moleküle mit kleinen Basissätzen verwendet werden.

Bei praktischen Berechnungen werden nicht alle Konfigurationen berücksichtigt. Zum Beispiel werden in der CISD-Methode nur die einfach und doppelt angeregten Konfigurationen berücksichtigt.

Eine wichtige Anforderung, die an quantenchemische Methoden gestellt wird, ist die Größenkonsistenz der Ergebnisse. Dies bedeutet, dass die Energie  $E_{(AB)}$ , die aus der Berechnung eines Systems (AB) resultiert, das aus zwei nicht wechselwirkenden Teilsystemen (A) und (B) besteht, gleich der Summe der Energien  $E_{(A)} + E_{(B)}$  ist, die in zwei getrennten Rechnungen ermittelt wurden.

Die CISD-Methode ist nicht größenkonsistent, weshalb für Moleküle im Grundzustand die Methoden nach der Møller-Plesset-Störungstheorie oder die *coupled-cluster*-Methoden bevorzugt werden.

Da diesen Korrelationsmethoden nur eine einzelne Slater-Determinante aus der Hartree-Fock-Rechnung als Referenzwellenfunktion zugrunde gelegt wird, werden diese Methoden auch *single-reference*-Methoden genannt. Es existieren auch sogenannte *multi-reference*-Methoden. Diese Methoden sollen aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein, eine Einführung findet man in [50].

## 2.4 Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung

Die einfachste Methode zur Berücksichtigung der Korrelation ist die Møller-Plesset-Störungstheorie [4] zweiter Ordnung (MP2), bei der die Elektronenkorrelation als

Störung der Hartree-Fock-Wellenfunktion betrachtet wird. In der Møller-Plesset-Störungstheorie wird der Hamilton-Operator des ungestörten Systems  $\hat{H}^{(0)}$  als Summe über die Fock-Operatoren definiert. In zweiter Quantisierung ist

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{rs} f_{rs} \hat{E}_{rs} \quad (2.17)$$

durch die Summe über die Produkte der Fock-Matrixelemente  $f_{rs}$  und der Anregungsoperatoren<sup>1</sup>  $\hat{E}_{rs}$  gegeben [50].

Der Störoperator ist die Differenz

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} \quad (2.18)$$

aus dem eigentlichen Hamilton-Operator  $\hat{H}$  und dem Operator  $\hat{H}^{(0)}$ . Die Wellenfunktion nullter Ordnung ist die Hartree-Fock-Wellenfunktion  $\Psi^{(0)}$ , für die gilt:

$$\hat{H}^{(0)} \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)} . \quad (2.19)$$

Die Hartree-Fock-Energie ist in diesem Formalismus die Summe der Energien nullter und erster Ordnung

$$E^{\text{HF}} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle = E^{(0)} + E^{(1)} , \quad (2.20)$$

die als Erwartungswert der Wellenfunktion nullter Ordnung über den Hamilton-Operator  $\hat{H}$  bestimmt werden kann.

Die Energie zweiter Ordnung wird durch die Wellenfunktion erster Ordnung bestimmt. In die Wellenfunktion erster Ordnung gehen die Konfigurationen  $\Phi$  ein, deren Matrixelemente über den Hamilton-Operator mit der Hartree-Fock-Wellenfunktion  $\Psi^{(0)}$

---

<sup>1</sup>Der Anregungsoperator  $\hat{E}_{rs} = \hat{\eta}_r^{\alpha\dagger} \hat{\eta}_s^\alpha + \hat{\eta}_r^{\beta\dagger} \hat{\eta}_s^\beta$  ist die Summe aus je einem Erzeuger/Vernichter-Paar für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin. Wendet man den Vernichteroperator von links  $\hat{\eta}_s^\alpha$  auf eine Slater-Determinante an, so wird das Spinorbital  $\psi_s^\alpha$  darin vernichtet und der Erzeugeroperator  $\hat{\eta}_r^{\alpha\dagger}$  erzeugt das Spinorbital  $\psi_r^\alpha$ . Der Operator  $\hat{E}_{rs}$ , angewandt auf eine Slater-Determinante, vernichtet also das Ortsorbital  $\phi_s = \psi_s^\alpha \psi_s^\beta$  und erzeugt das Ortsorbital  $\phi_r = \psi_r^\alpha \psi_r^\beta$ . Das entspricht einer Anregung des Elektronenpaares vom Ortsorbital  $\phi_s$  in das Ortsorbital  $\phi_r$ . Wendet man den Vernichter  $\hat{\eta}_s^\alpha$  auf eine Slater-Determinante an, die  $\psi_s^\alpha$  nicht enthält oder den Erzeuger  $\hat{\eta}_r^{\alpha\dagger}$  auf eine, die  $\psi_r^\alpha$  bereits enthält, ist das Ergebnis null. Wendet man den Operator von rechts an, vertauschen Erzeuger und Vernichter ihre Rollen, so dass die Anregung von  $\phi_r$  nach  $\phi_s$  erfolgt. Eine Einführung in die zweite Quantisierung findet man z.B. in [51].

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.21)$$

nicht verschwinden. Nach den Slater-Condon-Regeln und mit der Brillouin-Bedingung sind das nur die zweifach angeregten Konfigurationen

$$\Phi_{ij}^{ab} = \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} \Psi^{(0)} . \quad (2.22)$$

Die Wellenfunktion erster Ordnung ist damit als

$$\Psi^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab} T_{ab}^{ij} \Phi_{ij}^{ab} \quad (2.23)$$

mit den Amplituden  $T_{ab}^{ij}$  definiert.

Die Wellenfunktion erster Ordnung erhält man durch Minimierung des Hylleraas-Funktional [52]

$$E_2 = 2 \langle \Psi^{(1)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.24)$$

bezüglich der Amplituden  $\tilde{T}_{ab}^{ij}$ .

Da die zweifach angeregten Konfigurationen  $\Phi_{ij}^{ab}$  zueinander nicht orthonormal sind, treten mit dem Ansatz der Wellenfunktion nach Gleichung (2.23) Komplikationen auf, die sich im *closed-shell*-Fall am einfachsten durch die Einführung der kontravarianten Konfigurationen

$$\tilde{\Phi}_{ij}^{ab} = \frac{1}{6} (2\Phi_{ij}^{ab} - \Phi_{ji}^{ab}) \quad (2.25)$$

umgehen lassen [53, 54]. Die Wellenfunktion aus Gleichung (2.23)

$$\Psi^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab} T_{ab}^{ij} \Phi_{ij}^{ab} = \sum_{ij} \sum_{ab} \tilde{T}_{ab}^{ij} \tilde{\Phi}_{ij}^{ab} \quad (2.26)$$

kann dann entsprechend aus den kontravarianten Konfigurationen und Amplituden  $\tilde{T}_{ab}^{ij} = 2T_{ab}^{ij} - T_{ab}^{ji}$  aufgebaut werden. Mit diesem Ansatz ist das Hylleraas-Funktional in Matrixschreibweise

$$E_2 = 2 \sum_{ij} \text{tr}(\mathbf{K}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{ji}) + 2 \sum_{ij} \text{tr}(\mathbf{T}^{ij} \mathbf{f} \tilde{\mathbf{T}}^{ji}) - 2 \sum_{ij} \sum_k f_{ij} \text{tr}(\mathbf{T}^{ik} \tilde{\mathbf{T}}^{kj}) \quad (2.27)$$

mit  $[\mathbf{T}^{ij}]_{ab} = T_{ab}^{ij}$ , den Austauschintegralen  $K_{ab}^{ij} = (ai|bj)$  und den Fock-Matrixelementen  $f_{ab}$  und  $f_{ij}$ .

Die Bestimmungsgleichungen für die Amplituden erhält man aus der Ableitung des Hylleraas-Funktional nach den kontravarianten Amplituden  $\tilde{T}_{ab}^{ij}$ :

$$\frac{\partial E_2}{\partial \tilde{T}_{ab}^{ij}} = 2R_{ab}^{ij} = 0 \quad (2.28)$$

mit den Residuen

$$\mathbf{R}^{ij} = \mathbf{K}^{ij} + \mathbf{f}\mathbf{T}^{ij} + \mathbf{T}^{ij}\mathbf{f} - \sum_k \{f_{ik}\mathbf{T}^{kj} + f_{kj}\mathbf{T}^{ik}\} . \quad (2.29)$$

Das Hylleraas-Funktional Gleichung (2.27) wird mit Gleichung (2.29) zu

$$E_2 = \sum_{ij} \text{tr}((\mathbf{K}^{ij} + \mathbf{R}^{ij})\tilde{\mathbf{T}}^{ji}) = \sum_{ij} \text{tr}(\mathbf{K}^{ij}\tilde{\mathbf{T}}^{ji}) = E^{(2)} \quad \text{für} \quad \mathbf{R}^{ij} = \mathbf{0} \quad (2.30)$$

und wird für optimierte Amplituden zum Energieausdruck zweiter Ordnung  $E^{(2)}$ .

Im kanonischen Fall ist  $f_{ij} = \delta_{ij}\epsilon_i$  und  $f_{ab} = \delta_{ab}\epsilon_a$  und damit

$$R_{ab}^{ij} = K_{ab}^{ij} + \epsilon_a T_{ab}^{ij} + T_{ab}^{ij} \epsilon_b - \epsilon_i T_{ab}^{ij} - \epsilon_j T_{ab}^{ij} = 0 . \quad (2.31)$$

Man erhält die Gleichungen für die kanonischen MP2-Amplituden in der bekannten Form

$$T_{ab}^{ij} = \frac{-K_{ab}^{ij}}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} . \quad (2.32)$$

Für die Berechnung der Reaktionsenergien in Kapitel 6 wurde auch die SCS-MP2-Methode (*spin component scaled* MP2) nach Grimme [55] verwendet. Diese empirische Korrektur der MP2-Energie basiert darauf, dass in der HF-Näherung die Fermi-Korrelation der Elektronen mit parallelem Spin bereits enthalten ist. Dadurch sollte der Anteil der Paare mit parallelem Spin an der MP2-Korrelationsenergie anders sein, als der der mit antiparallelem Spin. Im SCS-MP2 werden diese Anteile mit zwei unterschiedlichen empirischen Faktoren skaliert.

## 2.5 Die Coupled-Cluster-Methode

### 2.5.1 Die Coupled-Cluster-Wellenfunktion

In der *coupled-cluster*-Theorie [56–58] wird die Wellenfunktion durch den exponentiellen Ansatz

$$\Psi^{\text{CC}} = \exp(\hat{T})\Psi^{(0)} \quad (2.33)$$

gebildet. Der Clusteroperator

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots = \sum_{n=1}^N \hat{T}_n \quad (2.34)$$

wird dabei in einen Einelektronenterm  $\hat{T}_1$ , einen Zweielektronenterm  $\hat{T}_2$  und Mehr-elektronenterme  $\hat{T}_n$  aufgeteilt, die jeweils aus den entsprechenden Amplituden und Anregungsoperatoren  $\hat{E}_{ai}$  aufgebaut sind. Der Einelektronen-Anregungsoperator ist

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} \hat{E}_{ai} t_a^i \quad (2.35)$$

mit den Amplituden  $t_a^i$ . In den Zweielektronen-Anregungsoperator

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} T_{ab}^{ij} \quad (2.36)$$

gehen die Amplituden  $T_{ab}^{ij}$  ein. Die verschiedenen *coupled-cluster*-Methoden unterscheiden sich darin, welche Operatoren in  $\hat{T}$  eingehen und damit, welche Anregungen berücksichtigt werden. Diese Methoden werden im allgemeinen mit CC bezeichnet, gefolgt von Buchstaben für die Operatoren, die in die Wellenfunktion eingehen. Der Einelektronen-Anregungsoperator wird durch ein S (*singles*) gekennzeichnet, D steht für den Zweielektronen-Anregungsoperator (*doubles*), T für den Dreielektronen-Anregungsoperator (*triples*) und so weiter.

Die einfachste CC-Methode ist CCD [56], die nur den Zweielektronen-Anregungsoperator beinhaltet. Im Unterschied zum CI-Verfahren beinhaltet die CC-Wellenfunktion

$$\Psi^{\text{CCD}} = \exp(\hat{T}_2)\Psi^{(0)} = \left[1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_2^3 + \dots\right]\Psi^{(0)} \quad (2.37)$$

auch Vierfach-, Sechsfach- und höhere Anregungen, die aus den Termen  $1/2 \hat{T}_2^2$ ,  $1/3! \hat{T}_2^3$  usw. entstehen. Man kann zwischen den Termen  $\hat{T}_4$  und  $1/2 \hat{T}_2^2$ , die beide Vierfachanregungen beinhalten, unterscheiden. In der Literatur werden die Terme  $\hat{T}_4$  *connected* und die Terme  $1/2 \hat{T}_2^2$  *disconnected* genannt. Die Terme  $1/2 \hat{T}_2^2$  und  $1/3! \hat{T}_2^3$  sind *disconnected*, da in diese Terme nur Produkte von Zweifach-Amplituden eingehen und keine Vierfach-Amplituden wie in  $\hat{T}_4$ . Diese *disconnected*-Terme sind für die Größenkonsistenz der *coupled-cluster*-Methoden verantwortlich [50].

In der CCSD-Methode [5] wird die Reihenentwicklung des exponentiellen Cluster-Operators (Gleichung (2.34)) nach  $n = 2$  abgebrochen, es werden also nur der Ein-Elektronen-Anregungsoperator  $\hat{T}_1$  und der Zweielektronen-Anregungsoperator  $\hat{T}_2$  berücksichtigt. Die Amplituden werden dann durch die Projektion von links mit den einfach und doppelt angeregten Konfigurationen  $\Phi_i^a$  und  $\Phi_{ij}^{ab}$  bestimmt:

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} - E | \Psi^{\text{CCSD}} \rangle = 0 \quad (2.38)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} - E | \Psi^{\text{CCSD}} \rangle = 0 . \quad (2.39)$$

Die *coupled-cluster*-Energie erhält man aus der Projektion mit der Referenzfunktion  $\Psi^{(0)}$ :

$$E = \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^{\text{CCSD}} \rangle . \quad (2.40)$$

Als Folge der Slater-Condon-Regeln treten in Gleichung (2.39) als höchste Anregungen Dreifach- und Vierfachanregungen in den *disconnected*-Termen  $\hat{T}_1 \hat{T}_2$  und  $\hat{T}_2^2$  auf. Diese Terme sind, wie weiter oben bereits erwähnt, für die Größenkonsistenz der CCSD-Methode verantwortlich.

Der rechnerische Aufwand bei CCSD ist nicht viel größer als bei CISD und beide Methoden skalieren mit  $\mathcal{O}(N^6)$ . Die CISD-Methode ist jedoch nicht größenkonsistent, so dass gewöhnlich die CCSD-Methode bevorzugt wird.

## 2.5.2 Die verschiedenen CC-Methoden

Die von Čížek [56] bereits 1966 formulierte CCD-Näherung wurde erstmals 1978 von Pople et al. [59] und Bartlett et al. [60] in einem Computerprogramm implementiert. Das erste CCSD-Programm wurde 1982 von Bartlett [5] vorgestellt. Es folgten weitere,

verbesserte Formulierungen und damit effektivere Implementierungen [54, 61, 62] der CCSD-Methode.

1987 stellten Noga und Bartlett dann die erste Implementierung der vollständigen CCSDT-Methode [63] vor. Die vollständige CCSDT-Methode skaliert mit  $\mathcal{O}(N^8)$ . Zuvor wurden einige Methoden veröffentlicht, die den  $\hat{T}_3$ -Term näherungsweise berücksichtigen. Die CCSDT-1 [64], CCSDT-2 und CCSDT-3 [65] genannten Näherungen skalieren mit  $\mathcal{O}(N^7)$ , der  $\mathcal{O}(N^7)$ -Schritt tritt aber in jeder Iteration auf. Die Methoden, die eine Tripel-Korrektur nach der Störungstheorie vornehmen, erfordern nur einen nicht-iterativen Schritt, der mit  $\mathcal{O}(N^7)$  skaliert. Die einfachste nicht-iterative Tripel-Korrektur ist CCSD+T(4) [66], bei der die Tripel-Energie mit der Störungstheorie vierter Ordnung berechnet wird. Wird der Formalismus der Störungstheorie vierter Ordnung auf die konvergierten Zweifach-Amplituden der CCSD-Rechnung statt auf die störungstheoretischen Zweifach-Amplituden angewandt, gelangt man zu der CCSD[T]-Methode, die Urban et al. unter dem Namen CCSD+T(CCSD) [67] eingeführt haben. In der CCSD(T)-Methode [6] werden der störungstheoretischen Korrektur zusätzlich die Einfach-Amplituden zugrunde gelegt. Dadurch gehen zusätzlich zu den Termen, die den Termen der Störungstheorie vierter Ordnung entsprechen, weitere Terme ein, die mit Termen der Störungstheorie fünfter und höherer Ordnung konsistent sind [68, 69]. Die CCSD(T)-Methode liefert deutlich bessere Ergebnisse als die CCSD[T]-Näherung, die dazu neigt, den Tripelbeitrag zu überschätzen [62, 70].

Um noch genauere Ergebnisse zu erhalten, müssen auch die höheren Terme berücksichtigt werden. Neben der vollständigen CCSDTQ-Methode [71, 72] wurden die verschiedenen Näherungen, die bereits für die Tripel-Korrekturen eingeführt wurden, für den Quadrupelbeitrag implementiert: CCSDTQ-1, CCSDT[Q] [73] und CCSDT(Q) [74, 75].

Darüber hinaus existiert ein generelles CC-Programm von Kállay [76], mit dem *coupled-cluster*-Rechnungen mit beliebig hohen Termen möglich sind.

# 3 Lokale Korrelationsmethoden

In diesem Kapitel werden die lokalen Methoden, die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen, vorgestellt. Die verschiedenen lokalen Näherungen, deren Auswirkungen Gegenstand der Diskussion in den folgenden Kapiteln sind, werden eingeführt und anhand der Schlüsselworte, wie sie im Programmpaket Molpro [25] verwendet werden, benannt. Diese Parameter werden in TYPEWRITER gesetzt. Die Teile der Theorie werden ausführlicher behandelt, die die Grundlage der Herleitung der Gleichungen für die MP2-Polarisierbarkeiten in Kapitel 4 bilden.

## 3.1 Lokalisierung der besetzten Orbitale

Die bisher beschriebenen *single-reference*-Korrelationsmethoden basieren auf kanonischen Molekülorbitalen, die in der Regel über das ganze Molekül delokalisiert sind.

Durch den Aufbau der Wellenfunktion als Slater-Determinante können die Orbitale untereinander unitär transformiert werden, ohne dass sich die Wellenfunktion ändert (siehe Abschnitt 2.2.2). Durch eine solche unitäre Transformation

$$\phi_k^{\text{loc}} = \sum_i \phi_i^{\text{kan}} W_{ik} \quad \text{mit} \quad \mathbf{W}^\dagger \mathbf{W} = \mathbf{1} \quad (3.1)$$

ist eine Lokalisierung der Orbitale möglich. Die lokalisierten Orbitale

$$\phi_k^{\text{loc}} = \sum_\mu \chi_\mu L_{\mu k} = \sum_\mu \chi_\mu [\mathbf{CW}]_{\mu k} \quad (3.2)$$

werden durch die lokalen MO-Koeffizienten  $\mathbf{L} = \mathbf{CW}$  bestimmt.

Die verschiedenen Lokalisierungsmethoden unterscheiden sich darin, wie die Lokalisierungsmatrix  $\mathbf{W}$  bestimmt wird.

### 3.1.1 Lokalisierung nach Boys

Bei der Boys-Lokalisierung [77] werden die Erwartungswerte des Abstandsquadrats zweier Elektronen in einem Orbital minimiert:

$$\sum_i^{\text{bes}} \langle ii | r_{12}^2 | ii \rangle \stackrel{!}{=} \min . \quad (3.3)$$

Man kann zeigen, dass die Bedingung

$$\sum_{i>j}^{\text{bes}} [\langle i | \mathbf{r} | i \rangle - \langle j | \mathbf{r} | j \rangle]^2 \stackrel{!}{=} \max \quad (3.4)$$

zu Gleichung (3.3) äquivalent ist, so dass die aufwendige Berechnung der Zweielektronenintegrale umgangen werden kann. Damit skaliert die Methode mit  $\mathcal{O}(N^3)$  statt  $\mathcal{O}(N^5)$  mit der Molekülgröße. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Aufteilung in  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindungen bei Doppelbindungen verloren geht, und es resultieren bananenförmige Mehrfachbindungen.

### 3.1.2 Lokalisierung nach Edmiston und Ruedenberg

Eine weitere Möglichkeit ist die Methode von Edmiston und Ruedenberg [78]. Die Abstoßung zweier Elektronen in einem Orbital wird umso stärker, je kleiner das Orbital wird. Bei der Edmiston-Ruedenberg-Lokalisierung wird deshalb die Abstoßung zweier Elektronen in einem Orbital maximiert:

$$\sum_i^{\text{bes}} \langle ii | \frac{1}{r_{12}} | ii \rangle \stackrel{!}{=} \max \quad (3.5)$$

Dabei wird die  $\sigma$ - $\pi$ -Trennung nicht aufgehoben, aber durch die Berechnung der Zweielektronenintegrale skaliert die Methode mit  $\mathcal{O}(N^5)$ .

### 3.1.3 Die Pipek-Mezey-Lokalisierung

Die Lokalisierungsmethode von Pipek und Mezey [79], die die  $\sigma$ - $\pi$ -Trennung der Orbitale ebenfalls nicht aufhebt, skaliert mit  $\mathcal{O}(N^3)$ . Deshalb wird dieser Methode meistens der Vorzug gegeben. In Molpro wird die Pipek-Mezey-Lokalisierung standardmäßig

verwendet. Die Pipek-Mezey-Bedingung wird für die Ableitung des Hylleraas-Funktional im lokalen MP2 benötigt, deshalb wird hier auf diese Lokalisierungsmethode näher eingegangen.

Bei dieser Methode wird die Anzahl der Atome, an der die einzelnen Orbitale lokalisiert sind, minimiert. Ein Maß für die Lokalisierung an einem Atom ist die Mulliken-Ladung

$$Q_A^i = \sum_{\mu \in A} L_{\mu i} \langle \mu | i \rangle = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} L_{\mu i} S_{\mu\nu} L_{\nu i} . \quad (3.6)$$

Die Summe  $\mu \in A$  läuft über die Basisfunktionen  $\chi_{\mu}$  des Atoms A. Die Zahl der Atome  $d_i$ , an dem das Orbital  $\phi_i$  lokalisiert ist, entspricht dem Kehrwert der Summe der Quadrate der Mulliken-Ladungen an allen Atomen A:

$$d_i = \left\{ \sum_A (Q_A^i)^2 \right\}^{-1} . \quad (3.7)$$

Die Anzahl  $d_i$  ist also minimal, wenn die Summe über die Quadrate der Mullikenladungen maximal ist:

$$\sum_A (Q_A^i)^2 = \max . \quad (3.8)$$

Um das Maximum zu finden, wird die unitäre Lokalisierungsmatrix  $\mathbf{W}$  variiert, bis die Pipek-Mezey-Bedingung

$$\sum_A (S_{ll}^A - S_{kk}^A) S_{kl}^A = 0 \quad \text{für } k > l \quad (3.9)$$

mit

$$S_{kl}^A = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} [L_{\mu k} S_{\mu\nu} L_{\nu l} + L_{\mu l} S_{\mu\nu} L_{\nu k}] \quad (3.10)$$

erfüllt ist.

Wenn große Basissätze mit diffusen Funktionen verwendet werden, treten vor allem bei Molekülen mit konjugierten Mehrfachbindungen Probleme auf. Bei solchen Systemen treten, bedingt durch die diffusen Funktionen, in manchen MOs große MO-Koeffizienten als Artefakte auf. In diesen Fällen führt das Pipek-Mezey-Verfahren nicht mehr zu physikalisch sinnvollen LMOs. Dies kann umgangen werden, in dem die

diffusen Basisfunktionen mit kleinen Exponenten bei der Lokalisierung nicht berücksichtigt werden. Technisch geschieht das durch Nullsetzen der Beiträge zu den Summen  $\sum_{\nu} S_{\mu\nu} L_{\nu l}$  und  $\sum_{\nu} S_{\mu\nu} L_{\nu k}$  in Gleichung (3.10), die zu den diffusen AOs gehören. In Molpro dient der Parameter `CPLDEL = n` dazu, um die  $n$  Basisfunktionen mit den kleinsten Exponenten bei der Lokalisierung wegzulassen. Der Parameter `CPLMAXDL = l` bestimmt, bis zu welcher Nebenquantenzahl  $l$  jeweils  $n$  Basisfunktionen weggelassen werden.

## 3.2 Beschränkung der Anregungen auf Domänen

### 3.2.1 Virtueller Raum aus PAOs

Für die virtuellen Orbitale funktioniert die Lokalisierung nicht gut und führt zu virtuellen LMOs, die weit weniger lokalen Charakter als die besetzten LMOs haben. Deshalb wird der virtuelle Raum aus projizierten Atomorbitalen (PAOs) aufgespannt. Dabei handelt es sich um Atomorbitale  $\chi_{\mu}$ , die durch den Projektionsoperator

$$\hat{P} = \left( 1 - \sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \right) \quad (3.11)$$

zu dem besetzten Raum orthogonalisiert werden. Die PAOs sind jedoch untereinander nicht orthogonal. Das Problem wird bei der Berechnung der Amplituden gelöst, indem innerhalb einer Domäne orthogonalisiert wird.

In Matrixschreibweise ist der Operator

$$\mathbf{P} = \mathbf{1} - \mathbf{L}\mathbf{L}^{\dagger}\mathbf{S} = \mathbf{C}_{\text{virt}}\mathbf{C}_{\text{virt}}^{\dagger}\mathbf{S}. \quad (3.12)$$

### 3.2.2 Standarddomänen

Die Lokalisierung stellt bis hierher noch keine Näherung gegenüber der kanonischen Rechnung dar. Jetzt ist es aber möglich, die Berechnung der Korrelation auf kleine Molekülbereiche zu beschränken, da sich die besetzten Orbitale nicht mehr über das ganze Molekül erstrecken. Dies geschieht durch das Einführen sogenannter Domänen  $[i]$  von projizierten Atomorbitalen für jedes besetzte Molekülorbital. Eine Domäne  $[i]$

besteht aus den PAOs der Atome, an denen das besetzte Molekülorbital  $\phi_i^{\text{loc}}$  lokalisiert ist. Die Atome, die zu einem lokalen Orbital gehören, werden durch die Löwdin-Ladung

$$z_A^{(i)} = 2 \sum_{\mu \in A} [\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{L}]_{\mu i}^2 \quad (3.13)$$

bestimmt. Die Atome  $A$  werden nach der Ladung  $z_A^{(i)}$  sortiert und die Domäne  $[i]$  wird solange um das Atom mit der nächstkleineren Löwdin-Ladung vergrößert, bis das Boughton-Pulay-Kriterium [80] erfüllt ist. Dazu wird aus den Atomorbitalen der ausgewählten Atome ein lokales Orbital

$$\tilde{\phi}_i^{\text{loc}} = \sum_{A \in [i]} \sum_{\mu \in A} \chi_{\mu} L_{\mu i} \quad (3.14)$$

konstruiert, das nur aus den Basisfunktionen  $\chi_{\mu}$  der Atome  $A$  in der Domäne  $[i]$  besteht. Die Domäne wird dann so lange vergrößert, bis die Überlappung mit dem eigentlichen Orbital

$$f[\tilde{\phi}_i^{\text{loc}}] = 1 - \int [\phi_i^{\text{loc}} - \tilde{\phi}_i^{\text{loc}}]^2 \, \text{dr} \geq \text{THPBP} \quad (3.15)$$

mindestens den Wert des Boughton-Pulay-Kriteriums THPBP erreicht. Der Standardwert dafür ist in Molpro  $\text{THPBP} = 0.98$ . Verwendet man größere Basissätze, wird das Boughton-Pulay-Kriterium früher erfüllt und man muss THPBP erhöhen, um ausreichend große Domänen zu bekommen. Für den cc-pVTZ-Basissatz genügt  $\text{THPBP} = 0.985$ , für cc-pVQZ benötigt man  $\text{THPBP} = 0.99$ .

In Molpro ist ein etwas verändertes Boughton-Pulay-Verfahren implementiert. Alle Atome mit einer Löwdin-Ladung, die größer als **CHGMAX** ist, werden immer in die Domäne aufgenommen. Atome mit einer Löwdin-Ladung, die kleiner als **CHGMIN** ist, werden grundsätzlich weggelassen. Für Wasserstoffatome wird ein eigener Parameter **CHGMINH** verwendet. Die Voreinstellung für die Werte in Molpro sind **CHGMAX** = 0.4, **CHGMIN** = 0.01 und **CHGMINH** = 0.03. Die Werte sind jedoch ebenfalls vom verwendeten Basissatz abhängig und müssen für große Basissätze mit diffusen Funktionen angepasst werden (siehe Kapitel 6.5).

Die nach diesen Kriterien bestimmten Domänen werden im folgenden als Standard-domänen bezeichnet.

### 3.2.3 Erweiterte Domänen

Um die Genauigkeit zu verbessern, können die Standarddomänen um die PAOs der benachbarten Atome erweitert werden. Die Atome, um deren PAOs die Domänen erweitert werden, können durch ein Abstandskriterium ausgewählt werden. Der entsprechende Parameter in Molpro ist `REXT`. Dieser bestimmt, wie weit ein Atom von einem der Standarddomäne entfernt sein darf, damit die Domäne um dessen PAOs erweitert wird. Eine weitere Möglichkeit ist, die Atome durch ein Bindungskriterium auszuwählen. Dabei gehen die PAOs in die Erweiterung ein, die an ein Atom der Standarddomäne gebunden sind. Eine Bindung zwischen zwei Atomen A und B besteht, wenn der Abstand zwischen den beiden Atomen kleiner als  $1.2 \cdot (r_A + r_B)$  ist;  $r_A$  und  $r_B$  sind die entsprechenden Kovalenzradien der Atome. Die Domänen können durch den Molpro-Parameter `IEXT = 1` um die PAOs der nächsten Nachbarn erweitert werden. Es ist auch möglich, mit `IEXT = 2` die nächsten und übernächsten Nachbarn auszuwählen und mit `IEXT = n` die Domäne beliebig zu erweitern. Für einfache organische Moleküle, die nur aus C-, N-, O- und H-Atomen bestehen, entspricht das Abstandskriterium `REXT = 3` Bohr dem Bindungskriterium `IEXT = 1`, `REXT = 5` Bohr entspricht `IEXT = 2`. Der Vorteil des Bindungskriteriums ist, dass es unabhängig von Bindungslängen ist und es somit auch mit Atomen aus unterschiedlichen Perioden funktioniert. Auf der anderen Seite ist das Abstandskriterium von Vorteil, wenn sich Atome, die nicht gebunden sind, aus sterischen Gründen nahekomen oder wenn sehr schwache Bindungen vorliegen.

## 3.3 Paarnäherungen

### 3.3.1 Paardomänen und Tripeldomänen

Die Paardomänen  $[ij]$  für die Doppelanregungen werden durch die Vereinigung  $[ij] = [i] \cup [j]$  der Domänen, aus denen angeregt wird, gebildet. Entsprechend sind die Tripeldomänen  $[ijk]$  für die Dreifachanregungen die Vereinigung von drei Domänen  $[ijk] = [i] \cup [j] \cup [k]$ .

### 3.3.2 Klassifizierung der Paare

Die Orbitalpaare ( $ij$ ) werden durch den kleinsten Abstand  $R_{ij}$  zwischen den Atomen der Standarddomänen  $[i]$  und  $[j]$  klassifiziert. Man unterscheidet starke Paare, für die  $0 \leq R_{ij} < \text{RCLOSE}$  gilt, nahe Paare ( $\text{RCLOSE} \leq R_{ij} < \text{RWEAK}$ ), schwache Paare ( $\text{RWEAK} \leq R_{ij} < \text{RDIST}$ ), entfernte Paare ( $\text{RDIST} \leq R_{ij} < \text{RVDIST}$ ) und weit entfernte Paare ( $R_{ij} \geq \text{RVDIST}$ ).

Damit kann eine weitere Näherung, die sogenannte Paarnäherung, eingeführt werden, bei der die unterschiedlichen Paarklassen mit verschiedenen Korrelationsmethoden behandelt werden. Im lokalen CCSD wird nur die Korrelationsenergie der starken Paare mit LCCSD berechnet; die der nahen, schwachen und entfernten Paare wird mit LMP2 berechnet. Mit der Option `MULTP` können die entfernten Paare mit einer Multipolnäherung für die Integrale im LMP2 berechnet werden. Die weit entfernten Paare werden vernachlässigt. Die Anzahl der Paare in allen Klassen, außer der der weit entfernten Paare, skaliert linear mit der Molekülgröße. Die Anzahl der weit entfernten Paare skaliert quadratisch mit der Molekülgröße, diese werden aber weggelassen. Dadurch ist es möglich, zu linear skalierenden Korrelationsmethoden zu gelangen.

Die nahen Paare haben im Standard-LCCSD keinen Einfluss auf die LCCSD-Rechnung, sondern nur bei der Berechnung der Dreifachanregungen im LCCSD(T) (siehe Abschnitt 3.3.3). Es gibt aber die Möglichkeit durch die Option `KEEPCL = 1`, die LMP2-Amplituden der nahen Paare bei der Berechnung der LCCSD-Residuen für die starken Paare zu berücksichtigen. Dadurch wird die Kopplung zwischen den starken und nahen Paaren im LCCSD nicht vernachlässigt. Der zusätzliche Aufwand ist deutlich kleiner als der, würde man die starken und die nahen Paare mit LCCSD berechnen, da die Residuen nur für die starken Paare berechnet werden müssen.

Die Standardwerte für die Abstandskriterien in Molpro sind  $\text{RCLOSE} = 1$  Bohr,  $\text{RWEAK} = 3$  Bohr,  $\text{RDIST} = 8$  Bohr und  $\text{RVDIST} = 15$  Bohr. Die Standardwerte bedeuten, dass die starken Paare aus zwei Domänen gebildet werden, die mindestens ein gemeinsames Atom haben, die schwachen Paare aus solchen, die höchstens durch eine Bindung voneinander entfernt sind. Die Paare können aber auch wie die Domänenenerweiterung (Abschnitt 3.2.3) durch Bindungskriterien definiert werden. Die Parameter und die Standardwerte sind entsprechend  $\text{ICLOSE} = 1$ ,  $\text{IWEAK} = 2$ ,  $\text>IDIST} = 5$  und  $\text{IVDIST} = 8$ .

Nachdem die Orbitalpaare klassifiziert sind, können die Domänen auch nur für die

starken Paare (Parameter `IEXTS` oder `REXTS`) bzw. die nahen Paare (Parameter `IEXTC` oder `REXTC`) erweitert werden.

#### 3.3.3 Dreifachanregungen

Die Orbitaltripel  $(ijk)$  werden aus drei Orbitalpaaren  $(ij)$ ,  $(ik)$  und  $(jk)$  gebildet. Von den drei Paaren muss mindestens eines ein starkes Paar sein, die anderen beiden können entweder ein starkes oder nahes Paar sein. Die Berechnung der Tripel-Amplituden basiert also teilweise auf den LCCSD-Amplituden der starken Paare und teilweise auf den LMP2-Amplituden der nahen Paare. Diese Erweiterung ist notwendig, damit der Beitrag der Dreifachanregungen zur Korrelationsenergie genau genug beschrieben wird. Berechnet man die Tripel-Amplituden nur für die starken Paare, erfasst man in der lokalen Rechnung nur ca. 70% der Korrelationsenergie durch die Dreifachanregungen im Vergleich zu der entsprechenden kanonischen Rechnung [24].

Da die Fock-Matrix in der lokalen Basis nicht mehr diagonal ist, sind die verschiedenen Tripel-Amplituden durch die Nicht-Diagonalelemente  $f_{ij}$  der Fock-Matrix gekoppelt. Deshalb muss für die störungstheoretische Berechnung der Dreifachanregungen (T) ein lineares Gleichungssystem gelöst werden [23,24]. Das Gleichungssystem wird iterativ gelöst, was sehr rechenzeitaufwendig ist und das Speichern der Tripel-Amplituden erfordert. Deshalb wurde eine weitere Näherung (T0) [23] eingeführt, bei der die Kopplung der verschiedenen Tripel-Amplituden durch die Nicht-Diagonalelemente  $f_{ij}$  vernachlässigt wird und die iterative Lösung sowie das Speichern der Amplituden umgangen wird. Eine weitere, nicht so weit gehende Näherung ist die (T1)-Näherung, bei der die Kopplungen durch die  $f_{ij}$  nicht vollständig vernachlässigt werden, sondern näherungsweise bis zur ersten Ordnung berücksichtigt werden. Die Kopplung bis zur ersten Ordnung entspricht der ersten Iteration beim Lösen der (T)-Gleichungen. Die Implementierung in Molpro benutzt einen sogenannten *paging*-Algorithmus, mit dem das Speichern der Amplituden nicht notwendig ist [24].

## 3.4 Lokales MP2

### 3.4.1 Die MP2-Gleichungen in PAO-Basis

Im lokalen MP2 wird die Residuums Gleichung (Gleichung (2.29)) in PAO-Basis transformiert:

$$\mathbf{R}_{\text{PAO}}^{ij} = \mathbf{K}_{\text{PAO}}^{ij} + \mathbf{f}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij} \mathbf{S}_{\text{PAO}} + \mathbf{S}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij} \mathbf{f}_{\text{PAO}} - \mathbf{S}_{\text{PAO}} \sum_k \left\{ f_{ik} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{kj} + f_{kj} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ik} \right\} \mathbf{S}_{\text{PAO}} . \quad (3.16)$$

Die Transformation der Residuums Gleichung wird im Anhang A.1 genauer beschrieben. Das Hylleraas-Funktional aus Gleichung (2.30) wird damit

$$E_2 = \sum_{ij} \text{tr} \left( [\mathbf{K}_{\text{PAO}}^{ij} + \mathbf{R}_{\text{PAO}}^{ij}] \tilde{\mathbf{T}}_{\text{PAO}}^{ji} \right) . \quad (3.17)$$

### 3.4.2 Lokale Näherungen im LMP2: Paarliten und Domänen

Die Anregungen aus einem Paar von lokalen MOs ( $ij$ ) wird auf die zugehörige Paardomäne  $[ij]$  beschränkt. Die Wellenfunktion erster Ordnung

$$\Psi^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{rs} T_{rs}^{ij} \Phi_{ij}^{rs} \quad (3.18)$$

wird dazu in sogenannte Paarfunktionen  $\Psi_{(ij)}$  aufgeteilt:

$$\Psi^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{(ij) \in P} \Psi_{(ij)} . \quad (3.19)$$

Jede Paarfunktion der Paarlite  $P$  liefert einen Beitrag  $\epsilon_{(ij)}$  zur Gesamtenergie. In einer Paarfunktion  $\Psi_{(ij)}$  werden dann die Anregungen auf die PAOs der zugehörigen Paardomäne  $[ij]$  beschränkt:

$$\Psi_{(ij)} = \sum_{rs \in [ij]} T_{rs}^{ij} \Phi_{ij}^{rs} . \quad (3.20)$$

Damit sind nur die Amplituden  $T_{rs}^{ij}$  für  $r, s \in [ij]$  ungleich null, und es müssen nur die zugehörigen  $R_{rs}^{ij}$  für  $r, s \in [ij]$  am Konvergenzpunkt verschwinden. Das Hylleraas-Funktional wird zu

$$E_2 = \sum_{ij \in P} \sum_{rs \in [ij]} \tilde{T}_{rs}^{ij} (K_{rs}^{ij} + R_{rs}^{ij}) . \quad (3.21)$$

Da die Fock-Matrix in lokaler Basis nicht mehr diagonal ist, muss die Amplitudengleichung iterativ gelöst werden. Dazu wird in jedem Schritt eine Aktualisierung  $\Delta T_{rs}^{ij}$  berechnet, die zu den Amplituden aus dem letzten Schritt addiert wird. Die projizierten Orbitale sind nicht orthogonal und deshalb kann es zu linearen Abhängigkeiten kommen, die die Konvergenz verlangsamen oder verhindern. Deshalb wird die Aktualisierung in einer pseudokanonischen Basis, die innerhalb einer Domäne orthogonal ist, vorgenommen. Dazu wird die Fock-Matrix in dem Unterraum der Domäne  $[ij]$  orthogonalisiert:

$$\sum_s f_{rs}^{[ij]} W_{sa}^{[ij]} = \sum_s S_{rs} W_{sa}^{[ij]} \epsilon_a^{[ij]} \quad \text{für } r, s \in [ij] . \quad (3.22)$$

Die Residuen werden dann in diese Basis transformiert:

$$R_{ab}^{ij} = \sum_{rs \in [ij]} W_{ra}^{[ij]} R_{rs}^{ij} W_{sb}^{[ij]} . \quad (3.23)$$

Die Aktualisierung wird in dieser orthogonalen Basis berechnet:

$$\Delta T_{ab}^{ij} = -R_{ab}^{ij} / (\epsilon_a^{ij} + \epsilon_b^{ij} - f_{ii} - f_{jj}) \quad (3.24)$$

und anschließend in die PAO-Basis zurücktransformiert:

$$\Delta T_{rs}^{ij} = \sum_{ab} W_{ra}^{[ij]} \Delta T_{ab}^{ij} W_{sb}^{[ij]} . \quad (3.25)$$

### 3.4.3 Lokalisierungsstufen in Molpro

Im Programmpaket Molpro gibt es verschiedene Stufen der Lokalisierung. Die Stufen 3 und 4 nutzen die lokalen Näherungen vollständig aus und erreichen damit eine lineare Skalierung des Rechenaufwands mit der Molekülgröße. In der Stufe 1 werden die Residuen in MO-Basis berechnet und nur zur Aktualisierung der Amplituden in

PAO-Basis transformiert. In Stufe 2 werden die Residuen in der vollständigen PAO-Basis berechnet, nicht nur für die Blöcke  $r, s \in [ij]$  wie in den Stufen 3 und 4.

Die Stufen 1 und 2 bieten sich für die erste Implementierung neuer Verfahren an, da gegenüber dem kanonischen Programm weniger Änderungen nötig sind. Die zweiten Ableitungen der MP2-Energie nach einem elektrischen Feld als Störung wurden innerhalb dieser Arbeit für den kanonischen Fall und die Lokalisierungsstufe 1 hergeleitet und implementiert. Im Anhang A.1.3 wird deshalb auf die Berechnung der MP2-Amplituden in der Lokalisierungsstufe 1 genauer eingegangen.



# 4 Herleitung der Gleichungen für die lokalen MP2-Polarisierbarkeiten

In diesem Kapitel werden die Gleichungen hergeleitet, nach denen das Programm zur Berechnung der MP2-Polarisierbarkeiten implementiert wurde. Die Polarisierbarkeiten werden aus der zweiten Ableitung der MP2-Energie nach einem äußeren elektrischen Feld bestimmt, die Dipolmomente aus der ersten. Das Programm zur Berechnung der Dipolmomente und Gradienten wurde bereits von ElAzhary et al. [41] in Molpro implementiert.

Die Gleichungen für die Berechnung der Dipolmomente werden als Grundlage für die zweite Ableitung benötigt und deshalb davor hergeleitet. Bei der Herleitung der Gleichungen in [41] wurde die Z-Vektor-Methode von Handy und Schäfer [81] angewandt, um die Ableitungen der MO-Koeffizientenmatrix und der Lokalisierungsmatrix nicht explizit berücksichtigen zu müssen. Dieser Ansatz wird in Abschnitt 4.3.5 beschrieben. In dieser Arbeit wird die Ableitung der lokalen MP2-Energie mit der Lagrange-Methode, die von Jørgensen und Helgaker [82] für kanonische MP2-Gradienten eingeführt wurde, hergeleitet. Diese Methode führt direkt und ohne den Umweg über die Z-Vektor-Methode zu den Gleichungen für die Dipolmomente.

## 4.1 Eigenschaften als Ableitungen der Energie

Nach der sogenannten *response*-Theorie handelt es sich bei den elektrischen Dipolmomenten und statischen Dipol-Polarisierbarkeiten um Moleküleigenschaften, die die Reaktion eines Moleküls auf eine äußere Störung beschreiben. Die Störung wird in diesem Fall durch ein äußeres elektrisches Feld verursacht. Unter der Voraussetzung,

dass das elektrische Feld  $\mathcal{E}$  nur eine schwache Störung darstellt, kann die Energie in einer Taylorreihe

$$E(\mathcal{E}) = E^{(0)} + \left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}}\right)_{\mathcal{E}=0} \mathcal{E} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}^2}\right)_{\mathcal{E}=0} \mathcal{E}^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial \mathcal{E}^3}\right)_{\mathcal{E}=0} \mathcal{E}^3 + \dots \quad (4.1)$$

am Punkt  $\mathcal{E} = 0$  entwickelt werden.

Ein elektrisches Feld wird im allgemeinen durch einen Vektor  $\mathcal{E}$  beschrieben. Um die Formulierung zu vereinfachen, wird hier von einem Feld  $\mathcal{E}_1$  in Richtung der Koordinatenachse<sup>1</sup>  $x_1$  ausgegangen.

In der klassischen Physik ist die Energie eines Moleküls im elektrischen Feld  $\mathcal{E}_1$  durch den Ausdruck

$$E(\mathcal{E}_1) = E^{(0)} - \mu_{x_1} \mathcal{E}_1 - \frac{1}{2} \alpha_{x_1 x_1} \mathcal{E}_1^2 - \frac{1}{3!} \beta_{x_1 x_1 x_1} \mathcal{E}_1^3 + \dots \quad (4.2)$$

gegeben. Aus dem Koeffizientenvergleich von Gleichung (4.1) und (4.2) folgt, dass die erste Ableitung der Energie nach dem Feld  $\mathcal{E}_1$  dem Dipolmoment  $\mu_{x_1}$ , die zweite der Polarisierbarkeit  $\alpha_{x_1 x_1}$  und die dritte der Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_{x_1 x_1 x_1}$  entspricht. Bei der Polarisierbarkeit handelt es sich im allgemeinen um einen Tensor  $\alpha$ , dessen Nicht-Diagonalelemente ( $x_1 \neq x_2$ ) den gemischten Ableitungen

$$\alpha_{x_1 x_2} = - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2} \right)_{\mathcal{E}=0} \quad (4.3)$$

entsprechen. Genauso ist die Hyperpolarisierbarkeit im allgemeinen ein Tensor dritter Stufe.

Nach den Postulaten der Quantenmechanik kann das Dipolmoment auch als Erwartungswert berechnet werden. Für die exakte Wellenfunktion  $\Psi$  gilt das Hellmann-Feynman-Theorem

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}_1} \right)_{\mathcal{E}=0} = \langle \Psi | \left( \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{E}_1} \right)_{\mathcal{E}=0} | \Psi \rangle, \quad (4.4)$$

nach dem beide Ansätze äquivalent sind.

Für genäherte Wellenfunktionen gilt das Hellmann-Feynman-Theorem im allgemeinen nicht. Man muss daher auch die Ableitung der Wellenfunktionsparameter, die im folgenden auch gestörte Wellenfunktionsparameter genannt werden, berücksichtigen.

---

<sup>1</sup>Im folgenden stehen  $x_1$  und  $x_2$  für je eine der drei Koordinatenachsen x, y, oder z. Die elektrischen Felder  $\mathcal{E}_1$  und  $\mathcal{E}_2$  sind in Richtung der entsprechenden Koordinatenachsen  $x_1$  und  $x_2$  definiert.

Für variationell bestimmte Wellenfunktionen, die durch die Bedingung

$$\frac{\partial E}{\partial C} = 0 \quad (4.5)$$

bestimmt werden, gilt das Hellmann-Feynman-Theorem.

## 4.2 Dipolmomente und Polarisierbarkeiten im HF

Die Hartree-Fock-Methode zum Beispiel ist eine variationelle Methode. In der Hartree-Fock-Näherung lässt sich das Dipolmoment als Erwartungswert der Hartree-Fock-Wellenfunktion über den Dipolmomentoperator darstellen. Bei den Dipolmomenten handelt es sich um sogenannte Eielektronen-Operatoren, die nur auf eine Elektronenkoordinate wirken. Die Matrixelemente über diese Operatoren in AO-Basis sind mit der Elementarladung  $e$ :

$$h_{\mu\nu}^{\mathcal{E}_1} = -e \langle \chi_\mu | x_1 | \chi_\nu \rangle . \quad (4.6)$$

In der Hartree-Fock-Näherung ist der elektronische Teil des Dipolmoments durch die Summe der Matrixelemente über die Dipolmomentoperatoren in MO-Basis

$$h_{ii}^{(\mathcal{E}_1)} = -e \langle \phi_i | x_1 | \phi_i \rangle = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu i} h_{\mu\nu}^{\mathcal{E}_1} \quad (4.7)$$

gegeben. Außerdem muss das Dipolmoment

$$\boldsymbol{\mu}^{\text{K}} = e \sum_I \mathbf{R}_I Z_I , \quad (4.8)$$

das durch die Kernladungen  $Z_I$  am Ort  $\mathbf{R}_I$  verursacht wird, beachtet werden. Damit ist die  $x_1$ -Komponente des *closed-shell*-HF-Dipolmoments

$$\mu_{x_1} = -2 \sum_i h_{ii}^{(\mathcal{E}_1)} + \mu_{x_1}^{\text{K}} , \quad (4.9)$$

wobei  $\mu_{x_1}^{\text{K}}$  die  $x_1$ -Komponente von  $\boldsymbol{\mu}^{\text{K}}$  ist. Man kann Gleichung (4.9) auch in AO-Basis formulieren:

$$\mu_{x_1} = -2 \sum_i \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu i} h_{\mu\nu}^{\mathcal{E}_1} + \mu_{x_1}^{\text{K}} = - \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\mathcal{E}_1} + \mu_{x_1}^{\text{K}} . \quad (4.10)$$

Der elektronische Teil des Dipolmoments kann dann durch die Dipoloperatoren in AO-Basis und die Dichtematrix  $\mathbf{D}$ , wie sie in Gleichung (2.14) definiert ist, ausgedrückt werden.

Die Polarisierbarkeiten  $\alpha_{x_1x_2}$  erhält man aus der Ableitung von Gleichung (4.10) nach dem Feld  $\mathcal{E}_2$  in Richtung der Koordinate  $x_2$ :

$$\alpha_{x_1x_2} = -2 \sum_i \sum_{\mu\nu} \left\{ C_{\mu i}^{\mathcal{E}_2} C_{\nu i} + C_{\mu i} C_{\nu i}^{\mathcal{E}_2} \right\} h_{\mu\nu}^{\mathcal{E}_1}. \quad (4.11)$$

Für die zweite Ableitung wird die Ableitung der MO-Koeffizienten nach dem elektrischen Feld benötigt. Die gestörten MO-Koeffizienten werden parametrisiert und in der Basis der ungestörten MO-Koeffizienten dargestellt:

$$C_{\mu i}^{\mathcal{E}_2} = \left( \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial \mathcal{E}_2} \right)_{\mathcal{E}=0} = \sum_r C_{\mu r} U_{ri}^{\mathcal{E}_2}. \quad (4.12)$$

Zur Bestimmung der Parameter  $U_{ri}^{\mathcal{E}_2}$  bildet man die Ableitung der Brillouin-Bedingung und erhält die sogenannte CPHF-Gleichung (*coupled perturbed* Hartree-Fock) [83]. Die CPHF-Gleichung wird auch bei der Ableitung der MP2-Energie benötigt und wird deshalb in Abschnitt 4.3.3 hergeleitet.

## 4.3 Eigenschaften in der MP2-Näherung

### 4.3.1 Die Ableitung der MP2-Energie

Die Dipolmomente  $\mu_{x_1}$  in Richtung der Koordinaten  $x_1$  erhält man formal aus der Ableitung der MP2-Energie (siehe Gleichung (2.30))

$$E^{(2)} = \sum_{ij} \text{tr}(\mathbf{K}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{ji}) \quad (4.13)$$

nach dem äußeren elektrischen Feld  $\mathcal{E}_1$  an der Stelle  $\mathcal{E}_1 = 0$ . Die Ableitung ist von der Ableitung der Eielektronenintegrale  $h_{\mu\nu}^{\mathcal{E}_1}$ , der Ableitung der MO-Koeffizienten  $C_{\mu r}^{\mathcal{E}_1}$  und der Ableitung der Amplituden  $\tilde{T}_{ab}^{\mathcal{E}_1,ij}$  abhängig. Das Hylleraas-Funktional dagegen ist von der Ableitung der Amplituden unabhängig, da die Ableitung des Hylleraas-Funktional nach den Amplituden null ist (Gleichung (2.28)). Wird das Hylleraas-Funktional statt der Energieformel aus Gleichung (4.13) zur Bestimmung

der Dipolmomente abgeleitet, muss man die gestörten Amplituden nicht berücksichtigen.

Die Ableitung der Amplituden wird erst für die zweite Ableitung des Hylleraas-Funktional benötigt. Da die Berechnung der ersten Ableitung aus der Energieformel als Test für die gestörten Amplituden genutzt werden kann, wurde diese Ableitung implementiert, um Programmierfehler zu finden. Die Herleitung findet sich im Anhang A.2.1.

### 4.3.2 Die Ableitung des Hylleraas-Funktional

Zur Berechnung des Dipolmoments  $\mu_{x_1}$  wird das Hylleraas-Funktional

$$E_2 = 2 \sum_{ij} \text{tr}(\mathbf{K}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{ji}) + \text{tr}(\mathbf{f} \mathbf{D}) \quad (4.14)$$

mit der MP2-Dichtematrix

$$\mathcal{D}_{ab} = 2 \sum_{ij} (\mathbf{T}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{ji})_{ab}, \quad \mathcal{D}_{ij} = -2 \sum_k \text{tr}(\mathbf{T}^{ik} \tilde{\mathbf{T}}^{kj}), \quad \mathcal{D}_{ai} = \mathcal{D}_{ia} = 0 \quad (4.15)$$

nach einem äußeren elektrischen Feld  $\mathcal{E}_1$  in Richtung der Koordinate  $x_1$  abgeleitet.

Das Hylleraas-Funktional ist jedoch nicht gegenüber Änderungen der MO-Koeffizienten  $C_{\mu r}$  stationär. Deshalb muss bei der Ableitung des Hylleraas-Funktional die Ableitung der MO-Koeffizienten berücksichtigt werden. Die Ableitung der MO-Koeffizienten erhält man aus der Lösung der CPHF-Gleichung.

### 4.3.3 Coupled perturbed Hartree Fock

Die CPHF-Methode wurde bereits 1968 von Gerratt *et al.* [83] beschrieben. Da die Gleichungen für die Implementierung und als Grundlage für die folgenden Kapitel benötigt werden, wurden die Gleichungen in der Notation dieser Arbeit hergeleitet.

Es wird gefordert, dass die Brillouin-Bedingung

$$f_{ai} = h_{ai} + [\mathbf{C}^\dagger \mathbf{G}(\mathbf{D}) \mathbf{C}]_{ai} = h_{ai} + \mathbf{g}(\mathbf{D})_{ai} = 0 \quad (4.16)$$

unabhängig von der Störung durch das äußere elektrische Feld gilt. Das heißt, auch die Ableitung der Brillouin-Bedingung nach dem Feld  $\mathcal{E}_1$  in Richtung  $x_1$  muss null sein.

Die Ableitung der MO-Koeffizienten  $C_{\mu i}^{\mathcal{E}_1} = \partial C_{\mu i} / \partial \mathcal{E}_1$  wird parametrisiert und in der Basis der ungestörten MO-Koeffizienten dargestellt. Die gestörten MO-Koeffizienten sind

$$\mathbf{C}^{\mathcal{E}_1} = \mathbf{C}\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1} \quad (4.17)$$

mit den Parametern  $\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1}$ .

Da die Basisfunktionen von dem Feld  $\mathcal{E}_1$  unabhängig sind, sind die Zweielektronenintegrale  $(\mu\nu|\rho\sigma)$  ebenfalls von  $\mathcal{E}_1$  unabhängig und deren Ableitung ist null.

Die Ableitung von Gleichung (4.16) ist damit

$$\frac{\partial f_{ai}}{\partial \mathcal{E}_1} = h_{ai}^{(\mathcal{E}_1)} + [\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1 \dagger} \mathbf{f} + \mathbf{f} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_1}]_{ai} + \mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_1})_{ai} = 0 \quad (4.18)$$

mit den Dipolmomentoperatoren aus Gleichung (4.6) in MO-Basis

$$h_{ai}^{(\mathcal{E}_1)} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu a} C_{\nu i} h_{\mu\nu}^{\mathcal{E}_1} \quad (4.19)$$

und dem Zweielektronenteil der Fock-Matrix  $\mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_1})_{ai}$  mit der gestörten Dichtematrix (siehe Gleichung (4.24) und (4.25)).

Mit kanonischen Orbitalen ist  $f_{rs} = \delta_{rs} \epsilon_r$  und die CPHF-Gleichung wird zu

$$h_{ai}^{(\mathcal{E}_1)} + U_{ia}^{\mathcal{E}_1} \epsilon_i + U_{ai}^{\mathcal{E}_1} \epsilon_a + \mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_1})_{ai} = 0. \quad (4.20)$$

Die zweite Bedingung ist, dass auch die gestörten Orbitale orthogonal sein müssen. Die Ableitung der Orthonormalitätsbedingung  $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} = 1$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_1} (\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}) &= \mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_1} + \mathbf{U}^{\mathcal{E}_1 \dagger} \mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} + \mathbf{C}^\dagger \mathbf{S}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{C} \\ &= \mathbf{U}^{\mathcal{E}_1} + \mathbf{U}^{\mathcal{E}_1 \dagger} + \mathbf{C}^\dagger \mathbf{S}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{C} = \mathbf{0} \end{aligned} \quad (4.21)$$

muss deshalb verschwinden. Die Überlappmatrixelemente  $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$  sind wie die Zweielektronenintegrale von  $\mathcal{E}_1$  unabhängig und damit ist  $\mathbf{S}^{\mathcal{E}_1} = 0$ . Im Fall des elektrischen Felds  $\mathcal{E}_1$  als Störung ist also die Matrix  $\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1}$  antisymmetrisch.

Der besetzt-besetzte und der virtuell-virtuelle Teil der Matrix  $\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1}$  bezieht sich auf Orbitalrotationen im besetzt-besetzten und im virtuell-virtuellen Raum, von denen die Hartree-Fock-Energie unabhängig ist. Diese Teile der Matrix  $\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1}$  sind deshalb beliebig und können null gesetzt werden.

Da die Parameter  $U_{ai}^{\mathcal{E}_1} = -U_{ia}^{\mathcal{E}_1}$  redundant sind, wird die CPHF-Gleichung nur für die nicht redundanten Parameter  $R_{ai}^{\mathcal{E}_1}$  gelöst:

$$h_{ai}^{(\mathcal{E}_1)} + (\epsilon_a - \epsilon_i)R_{ai}^{\mathcal{E}_1} + \mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_1})_{ai} = 0 . \quad (4.22)$$

Die Lösungsmatrix  $\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1}$  der Gleichung (4.22) ist nur im virtuell-besetzten Teil ungleich null. Die vollständige Matrix der Ableitungsparameter ist<sup>2</sup>

$$\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1} = \mathbf{R}^{\mathcal{E}_1} - \mathbf{R}^{\mathcal{E}_1\dagger} . \quad (4.23)$$

Der Zweielektronenteil in AO-Basis ist

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_1})_{\mu\nu} &= \sum_j \sum_{\rho\sigma} \{ [\mathbf{C}\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1}]_{\rho j} C_{\sigma j} + C_{\rho j} [\mathbf{C}\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1}]_{\sigma j} \} \{ 2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\rho|\nu\sigma) \} \\ &= \sum_{\rho\sigma} \mathbf{D}_{\rho\sigma}^{\mathcal{E}_1} \{ (\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\rho|\nu\sigma) \} \end{aligned} \quad (4.24)$$

und entspricht dem der Hartree-Fock-Gleichung, bei dem die Dichtematrix durch die gestörte Dichtematrix

$$\mathbf{D}^{\mathcal{E}_1} = 2(\mathbf{C}\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1}\mathbf{C}^\dagger + \mathbf{C}\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1\dagger}\mathbf{C}^\dagger) \quad (4.25)$$

ersetzt wird.

### 4.3.3.1 Lösung des linearen Gleichungssystems

Formuliert man die CPHF-Gleichung in MO-Basis

$$h_{ai}^{(\mathcal{E}_1)} + (\epsilon_a - \epsilon_i)R_{ai}^{\mathcal{E}_1} + \sum_{bj} \{ 4(ab|ij) - (ai|bj) - (aj|bi) \} R_{bj}^{\mathcal{E}_1} , \quad (4.26)$$

---

<sup>2</sup>Da bei der iterativen Lösung der CPHF-Gleichung nur der virtuell-besetzte Teil der Parametermatrix optimiert wird, wird zwischen der Lösungsmatrix  $\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1}$  und der Parametermatrix  $\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1}$  unterschieden.

erhält man formal ein lineares Gleichungssystem der Form

$$\mathcal{H}\mathbf{r}^{\mathcal{E}_1} + \mathbf{b}^{\mathcal{E}_1} = \mathbf{0} \quad (4.27)$$

mit der Supermatrix

$$\mathcal{H}_{ai,bj} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + \{4(ab|ij) - (ai|bj) - (aj|bi)\}. \quad (4.28)$$

Der Lösungsvektor<sup>3</sup>  $\mathbf{r}^{\mathcal{E}_1}$  besteht aus den Einträgen  $R_{bj}^{\mathcal{E}_1}$  und  $\mathbf{b}^{\mathcal{E}_1}$  aus  $h_{ai}^{(\mathcal{E}_1)}$ . Die Dimension des linearen Gleichungssystems ist gleich dem Produkt aus der Anzahl der besetzten und der Anzahl der virtuellen Orbitale. Damit ist das Gleichungssystem in realen Anwendungen zu groß, um es direkt zu lösen. Es wird deshalb analog zum Hartree-Fock-Verfahren iterativ gelöst. In jeder Iteration werden die

$$R_{ai}^{\mathcal{E}_1} = \frac{h_{ai}^{(\mathcal{E}_1)} + \mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_1})_{ai}}{\epsilon_a - \epsilon_i} \quad (4.29)$$

berechnet. Mit der Lösung wird dann die gestörte Dichte  $\mathbf{D}^{\mathcal{E}_1}$  und damit der Zweielektronenterm  $\mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_1})$  bestimmt. Das wird dann solange wiederholt, bis die Lösung selbstkonsistent ist. Der aufwendigste Schritt dabei ist die Berechnung von  $\mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_1})$ . Der Aufwand für die Lösung der CPHF-Gleichung entspricht damit dem des Hartree-Fock-Verfahrens.

Die Konvergenz der iterativen Lösung kann durch die DIIS-Methode (*direct inversion of the iterative subspace*) [84] beschleunigt werden. In dieser Methode wird der beste Lösungsvektor in der Basis der letzten Lösungsvektoren bestimmt, indem die Norm des Residuumsvektors minimiert wird. Dabei wird nur eine maximale Zahl an Lösungsvektoren berücksichtigt und ältere werden verworfen.

### 4.3.4 Die CPL-Gleichung

Durch die Beschränkung der Anregung auf die Domänen im lokalen MP2 muss zusätzlich noch die Abhängigkeit der Lokalisierungsmatrix  $\mathbf{W}$  vom Feld  $\mathcal{E}_1$  berücksichtigt werden [41]. Die Ableitung der Lokalisierungsmatrix  $\mathbf{W}$  nach  $\mathcal{E}_1$  wird wie die Ableitung der MO-Koeffizienten parametrisiert:

$$W_{ij}^{\mathcal{E}_1} = \left( \frac{\partial W_{ij}}{\partial \mathcal{E}_1} \right)_{\mathcal{E}=\mathbf{0}} = [\mathbf{W}\mathbf{V}^{\mathcal{E}_1}]_{ij}. \quad (4.30)$$

---

<sup>3</sup>Um zu verdeutlichen, dass es sich hier um Vektoren handelt, werden diese, im Gegensatz zu den entsprechenden Matrizen, durch Kleinbuchstaben dargestellt.

Die Lokalisierungsmatrix  $\mathbf{W}$  ist unitär und die Matrix der Ableitungen  $\mathbf{W}^{\mathcal{E}_1}$  soll ebenfalls unitär sein. Deshalb muss die Matrix  $\mathbf{V}^{\mathcal{E}_1}$  antisymmetrisch sein, wie im Anhang (A.2) ausgeführt wird.

Die Parameter  $V_{ij}^{\mathcal{E}_1}$  für  $i > j$  sind die Lösung der sogenannten CPL-Gleichung (*coupled perturbed localization*). Die Bedingung für die CPL-Gleichung ist, dass die Lokalisierung von der Störung unabhängig ist. Das bedeutet, dass die Ableitung der Pipek-Mezey-Bedingung (Gleichung (3.9)) nach dem elektrischen Feld verschwinden muss:

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_1} \left( \sum_A (S_{jj}^A - S_{ii}^A) S_{ij}^A \right)_{\mathcal{E}=0} = 0 \quad \forall \quad i > j. \quad (4.31)$$

Setzt man die Ableitung der LMO-Koeffizienten  $\mathbf{L} = \mathbf{C}\mathbf{W}$

$$\mathbf{L}^{\mathcal{E}_1} = \mathbf{C}(\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1}\mathbf{W} + \mathbf{W}\mathbf{V}^{\mathcal{E}_1}) \quad (4.32)$$

in die Definition der  $S_{ij}^A$  (Gleichung (3.10)) ein, erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{ij}^A}{\partial \mathcal{E}_1} &= \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_1} \left( \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} \left\{ L_{\mu i} S_{\mu\nu} L_{\nu j} + L_{\mu j} S_{\mu\nu} L_{\nu i} \right\} \right) \\ &= \sum_a \left\{ [\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1}\mathbf{W}]_{ai} S_{aj}^A + [\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1}\mathbf{W}]_{aj} S_{ai}^A \right\} + \sum_k \left\{ V_{ki}^{\mathcal{E}_1} S_{kj}^A + V_{kj}^{\mathcal{E}_1} S_{ik}^A \right\}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Die CPL-Gleichung erhält man durch Einsetzen der Gleichung (4.33) in Gleichung (4.31) und Ausklammern von  $R_{ak}^{\mathcal{E}_1}$  und  $V_{kl}^{\mathcal{E}_1}$  (der Operator  $\tau_{ij}$  vertauscht die Indizes  $i$  und  $j$ ):

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_1} \left( \sum_A \{S_{jj}^A - S_{ii}^A\} S_{ij}^A \right) \\ &= \sum_{ak} R_{ak}^{\mathcal{E}_1} (1 - \tau_{ij}) \sum_A \left\{ 2S_{aj}^A W_{kj} S_{ij}^A + S_{jj}^A (S_{ai}^A W_{kj} + S_{aj}^A W_{ki}) \right\} \\ &+ \sum_{k>l} V_{kl}^{\mathcal{E}_1} (1 - \tau_{ij})(1 - \tau_{kl}) \sum_A \delta_{jl} \left\{ (S_{jj}^A - S_{ii}^A) S_{ki}^A + 2S_{kj}^A S_{ij}^A \right\} \\ &= \sum_{ak} R_{ak}^{\mathcal{E}_1} \mathcal{B}_{ij,ak} + \sum_{k>l} V_{kl}^{\mathcal{E}_1} \mathcal{C}_{ij,kl} = 0 \quad \forall \quad i > j, \quad k > l. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Durch die Addition von

$$0 = \frac{1}{2} \sum_A (S_{ii}^A - S_{kk}^A) S_{ki}^A \quad (4.35)$$

und den entsprechenden Vertauschungen zu  $\mathcal{C}_{ij,kl}$  erhält man die symmetrische Form

$$\mathcal{C}_{ij,kl} = (1 - \tau_{kl})(1 - \tau_{ij})\delta_{jl} \sum_A \left\{ 2S_{ij}^A S_{kl}^A + \frac{1}{2} (S_{ll}^A + S_{jj}^A - S_{kk}^A - S_{ii}^A) S_{ki}^A \right\}. \quad (4.36)$$

Die CPL-Gleichung lässt sich wie die CPHF-Gleichung (4.27) als lineares Gleichungssystem

$$\mathcal{B}\mathbf{r}^{\mathcal{E}_1} + \mathcal{C}\mathbf{v}^{\mathcal{E}_1} = \mathbf{0} \quad (4.37)$$

mit den Elementen  $\mathcal{B}_{kl,ai}$  und  $\mathcal{C}_{kl,ij}$  ( $k > l$  und  $i > j$ ) der entsprechenden Matrizen  $\mathcal{B}$  und  $\mathcal{C}$  formulieren. Der Lösungsvektor  $\mathbf{v}^{\mathcal{E}_1}$  enthält die Lösungen  $V_{ij}^{\mathcal{E}_1}$  ( $i > j$ ) der CPL-Gleichung und der Vektor  $\mathbf{r}^{\mathcal{E}_1}$  enthält die Lösungen  $R_{ai}^{\mathcal{E}_1}$  der CPHF-Gleichung.

Die Dimension des Gleichungssystems ist bei  $m$  besetzten Orbitalen  $m(m-1)/2$ . Die Zahl der besetzten Orbitale ist bei einem Molekül mit  $n$  Elektronen  $m = n/2$ . Damit ist  $m$  unabhängig vom verwendeten Basissatz und in der Regel deutlich kleiner als die Zahl der virtuellen Orbitale. Deshalb ist es in den meisten Fällen möglich, die Matrix  $\mathcal{C}$  komplett aufzustellen und das Gleichungssystem mit Standardverfahren der linearen Algebra zu lösen. In Molpro sind verschiedene Löser implementiert. Außerdem steht ein iterativer Löser zur Verfügung, bei dem nicht die vollständige Matrix  $\mathcal{C}$  benötigt wird, der bei Molekülen mit sehr vielen Elektronen zum Einsatz kommt.

### 4.3.5 Die Z-Vektor-Methode

In der Ableitung des Hylleraas-Funktional tauchen nur Terme auf, die linear in  $\mathbf{r}^{\mathcal{E}_1}$  sind. In der Z-Vektor-Methode von Handy und Schaefer [81] wird diese Tatsache ausgenutzt, um die explizite Bestimmung der Lösung der CPHF-Gleichung für jede einzelne Störung  $\mathcal{E}_1$  zu umgehen.

Die Ableitung des Hylleraas-Funktional nach dem Feld  $\mathcal{E}_1$  lässt sich formal folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{\partial E_2}{\partial \mathcal{E}_1} = E_2^{(\mathcal{E}_1)} + \mathbf{y}^\dagger \mathbf{r}^{\mathcal{E}_1}. \quad (4.38)$$

Der Term  $E_2^{(\mathcal{E}_1)}$  entspricht dem Hylleraas-Funktional, nur dass die AO-Integrale durch die Ableitung der AO-Integrale ersetzt werden. Die Ableitung der Zweielektronenintegrale nach dem Feld  $\mathcal{E}_1$  verschwindet. Ersetzt man die Einelektronenintegrale in

Gleichung (4.14) durch die Ableitung der Einelektronenintegrale  $\mathbf{h}^{(\mathcal{E}_1)}$ , ist

$$E_2^{(\mathcal{E}_1)} = \text{tr}(\mathbf{h}^{(\mathcal{E}_1)} \mathcal{D}) . \quad (4.39)$$

Der zweite Term in Gleichung (4.38) enthält den Teil der Ableitung des Hylleraas-Funktional, in den die Ableitungen der MO-Koeffizienten eingehen. Die gegebene Form erhält man, indem man die Parameter  $R_{ai}^{\mathcal{E}_1}$  ausklammert und in dem Vektor  $\mathbf{r}^{\mathcal{E}_1}$  zusammenfasst.

Durch Invertieren der Matrix  $\mathcal{H}$  in Gleichung (4.27) erhält man den Lösungsvektor

$$\mathbf{r}^{\mathcal{E}_1} = -\mathcal{H}^{-1} \mathbf{b}^{\mathcal{E}_1} . \quad (4.40)$$

Einsetzen des Lösungsvektors in Gleichung (4.38) ergibt

$$\frac{\partial E_2}{\partial \mathcal{E}_1} = E_2^{(\mathcal{E}_1)} - \mathbf{y}^\dagger \mathcal{H}^{-1} \mathbf{b}^{\mathcal{E}_1} = E_2^{(\mathcal{E}_1)} + \mathbf{z}^\dagger \mathbf{b}^{\mathcal{E}_1} \quad (4.41)$$

mit dem Z-Vektor

$$\mathbf{z}^\dagger = -\mathbf{y}^\dagger \mathcal{H}^{-1} , \quad (4.42)$$

der die Lösung der sogenannten Z-CPHF-Gleichung

$$\mathcal{H} \mathbf{z} + \mathbf{y} = \mathbf{0} \quad (4.43)$$

ist. Der Aufwand für die Lösung der Z-CPHF-Gleichung ist gleich wie für die Lösung der CPHF-Gleichung. Es muss aber nur ein Z-Vektor für alle Störungen bestimmt werden, statt je eine Lösung  $\mathbf{r}^{\mathcal{E}_1}$  pro Störung.

Bei der Ableitung des Hylleraas-Funktional im lokalen MP2 muss zusätzlich noch die Abhängigkeit der Lokalisierungsmatrix  $\mathbf{W}$  vom Feld  $\mathcal{E}_1$  berücksichtigt werden. Die Ableitung der Matrix  $\mathbf{W}$  nach  $\mathcal{E}_1$  erhält man aus der Lösung  $\mathbf{v}^{\mathcal{E}_1}$  der CPL-Gleichung. Die Ableitung des Hylleraas-Funktional enthält gegenüber Gleichung (4.38) einen weiteren Term, der die Ableitung der Lokalisierungsmatrix berücksichtigt:

$$\frac{\partial E_2}{\partial \mathcal{E}_1} = E_2^{(\mathcal{E}_1)} + \mathbf{y}^\dagger \mathbf{r}^{\mathcal{E}_1} + \bar{\mathbf{y}}^\dagger \mathbf{v}^{\mathcal{E}_1} . \quad (4.44)$$

Die Lösung der CPL-Gleichung kann analog zu der Z-Vektormethode von Handy und Schaefer auf die sogenannte Z-CPL-Gleichung zurückgeführt werden [85].

Durch Invertieren der Matrix  $\mathbf{C}$  in der CPL-Gleichung (4.37) und Einsetzen des Lösungsvektors  $\mathbf{r}^{\mathcal{E}_1}$  der CPHF-Gleichung erhält man formal den Lösungsvektor

$$\mathbf{v}^{\mathcal{E}_1} = -\mathbf{C}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{r}^{\mathcal{E}_1} = -\mathbf{C}^{-1}\mathbf{B}(-\mathcal{H}^{-1}\mathbf{b}^{\mathcal{E}_1}) \quad (4.45)$$

der CPL-Gleichung.

Setzt man die Gleichungen (4.40) und (4.45) in Gleichung (4.44) ein, ist die Ableitung des Hylleraas-Funktional

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_2}{\partial \mathcal{E}_1} &= E_2^{(\mathcal{E}_1)} - \mathbf{y}^\dagger \mathcal{H}^{-1} \mathbf{b}^{\mathcal{E}_1} - \bar{\mathbf{y}}^\dagger \mathbf{C}^{-1} \mathbf{B}(-\mathcal{H}^{-1} \mathbf{b}^{\mathcal{E}_1}) \\ &= E_2^{(\mathcal{E}_1)} - \left( \mathbf{y}^\dagger \mathcal{H}^{-1} + \bar{\mathbf{y}}^\dagger \mathbf{C}^{-1} \mathbf{B}(-\mathcal{H}^{-1}) \right) \mathbf{b}^{\mathcal{E}_1} \end{aligned} \quad (4.46)$$

$$= E_2^{(\mathcal{E}_1)} + \mathbf{z}^\dagger \mathbf{b}^{\mathcal{E}_1} \quad (4.47)$$

mit dem Z-Vektor

$$\mathbf{z}^\dagger = -\mathbf{y}^\dagger \mathcal{H}^{-1} + \bar{\mathbf{y}}^\dagger \mathbf{C}^{-1} \mathbf{B} \mathcal{H}^{-1} = -\mathbf{y}^\dagger \mathcal{H}^{-1} - \bar{\mathbf{z}}^\dagger \mathbf{B} \mathcal{H}^{-1} . \quad (4.48)$$

Im lokalen MP2 wird die Z-CPHF-Gleichung damit zu

$$\mathbf{y} + \mathbf{B}^\dagger \bar{\mathbf{z}} + \mathcal{H} \mathbf{z} = \mathbf{0} . \quad (4.49)$$

In die Z-CPHF-Gleichung geht die Lösung der Z-CPL-Gleichung

$$\bar{\mathbf{y}} + \mathbf{C} \bar{\mathbf{z}} = \mathbf{0} \quad (4.50)$$

ein, d.h. die Z-CPL-Gleichung muss vor der Z-CPHF-Gleichung gelöst werden.

Den Vektor  $\bar{\mathbf{y}}$  in der Z-CPL-Gleichung und den Vektor  $\mathbf{y}$  in der Z-CPHF-Gleichung erhält man aus der expliziten Ableitung des Hylleraas-Funktional nach dem Feld  $\mathcal{E}_1$  und durch Ausklammern der Parameter  $R_{ai}^{\mathcal{E}_1}$  und  $V_{ij}^{\mathcal{E}_1}$ .

### 4.3.6 Die Lagrange-Methode

Ein anschaulicherer und direkter Weg, die Z-Vektor-Gleichungen herzuleiten, ist die Lagrange-Methode, die erstmals von Jørgensen und Helgaker [82] für kanonische MP2-Gradienten verwendet wurde. Diese Methode wird in diesem Abschnitt für die Ableitung der lokalen MP2-Energie verwendet.

Der Vorteil dabei ist, dass diese Herleitung direkt zu der Z-CPHF- und Z-CPL-Gleichung führt, ohne den Umweg über die Ableitung des Hylleraas-Funktional nach dem Feld  $\mathcal{E}_1$ , bei der die Ableitung der MO-Koeffizienten und der Lokalisierungsmatrix beachtet werden muss.

Im kanonischen MP2 wird das Hylleraas-Funktional mit den Nebenbedingungen  $f_{ai} = 0$  und  $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1}$  abgeleitet. Man führt dazu die Lagrange-Multiplikatoren  $Z_{ai}$  und  $\epsilon_{rs}$  ein und bildet das Lagrange-Funktional

$$\tilde{E}_2 = E_2 + \sum_{ai} Z_{ai} f_{ai} - \sum_{rs} \epsilon_{rs} \left\{ [\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}]_{sr} - \delta_{sr} \right\}. \quad (4.51)$$

Im lokalen MP2 mit beschränkten Domänen ist die MP2-Energie zusätzlich von der Lokalisierung der Orbitale abhängig. Deshalb wird das Lagrange-Funktional durch die Pipek-Mezey-Lokalisierungsbedingung aus Gleichung (3.9) und die Lagrange-Multiplikatoren  $Z_{kl}$  erweitert:

$$\tilde{E}_2 = E_2 + \sum_{bj} Z_{bj} f_{bj} + \sum_{k>l} Z_{kl} \sum_A (S_{ll}^A - S_{kk}^A) S_{kl}^A - \sum_{rs} \epsilon_{rs} \left\{ [\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}]_{sr} - \delta_{sr} \right\}. \quad (4.52)$$

Für die Herleitung der Z-CPHF- und Z-CPL-Gleichung wird auch im lokalen Fall vom Hylleraas-Funktional in MO-Basis ausgegangen. Die besetzten Orbitale sind jedoch lokalisiert. Die MO-Koeffizientenmatrix in dieser Basis

$$\mathbf{C}^{\text{loc}} = (\mathbf{C}_{\text{virt}} | \mathbf{L}) \quad (4.53)$$

besteht aus den Koeffizienten der lokalen besetzten Orbitale  $L_{\mu i}$  und den der kanonischen virtuellen Orbitale  $C_{\mu a}$ .

Die Stationarität des Lagrange-Funktional gegenüber infinitesimalen Änderungen der MO-Koeffizienten ist die Bedingung, die zu den Bestimmungsgleichungen für die Lagrange-Multiplikatoren führt. Die Änderung der MO-Koeffizienten wird durch eine unitäre Transformationsmatrix  $\mathbf{U}$  beschrieben:

$$\mathbf{C}^{\text{loc}} = \mathbf{C}_0^{\text{loc}} \mathbf{U}. \quad (4.54)$$

Die Stationarität ist erfüllt, wenn die Ableitungen von  $\tilde{E}_2$  nach allen  $U_{rs}$  an der Stelle

$\mathbf{U} = \mathbf{1}$  verschwinden:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \tilde{E}_2}{\partial U_{rs}} \right)_{\mathbf{U}=\mathbf{1}} &= \left( \frac{\partial E_2}{\partial U_{rs}} \right)_{\mathbf{U}=\mathbf{1}} + \sum_{bj} Z_{bj} \left( \frac{\partial f_{bj}}{\partial U_{rs}} \right)_{\mathbf{U}=\mathbf{1}} \\ &+ \sum_{k>l} Z_{kl} \left( \frac{\partial}{\partial U_{rs}} \sum_A (S_{ll}^A - S_{kk}^A) S_{kl}^A \right)_{\mathbf{U}=\mathbf{1}} \\ &- \sum_{tu} \epsilon_{tu} \left( \frac{\partial}{\partial U_{rs}} [\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}]_{ut} \right)_{\mathbf{U}=\mathbf{1}} . \end{aligned} \quad (4.55)$$

Im lokalen MP2 sind die Residuen nur noch innerhalb einer Domäne null (siehe Abschnitt 3.4.2). Die Residuen in MO-Basis sind jedoch nicht mehr null. Das bedeutet, dass die Ableitung des Hylleraas-Funktional in MO-Basis nach den Amplituden nicht verschwindet. Deshalb geht auch die Ableitung der Amplituden  $\tilde{\mathbf{T}}_{\text{MO}}^{ij} = \mathbf{Q} \tilde{\mathbf{T}}_{\text{PAO}}^{ij} \mathbf{Q}^\dagger$  mit  $\mathbf{Q} = \mathbf{C}_{\text{virt}}^\dagger \mathbf{S}$  in die Ableitung des Hylleraas-Funktional mit ein:<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial E_2}{\partial U_{rs}} \right)_{\mathbf{U}=\mathbf{1}} &= Y_{rs} + \sum_{ij} \sum_{ab} \left( \frac{\partial \tilde{E}_2}{\partial \tilde{T}_{ab}^{ij}} \right) \left( \frac{\partial \tilde{T}_{ab}^{ij}}{\partial U_{rs}} \right)_{\mathbf{U}=\mathbf{1}} \\ &= Y_{rs} + 4 \underbrace{\sum_{ij} [\mathbf{C}^{\text{loc}\dagger} \mathbf{S} \tilde{\mathbf{T}}_{\text{PAO}}^{ji} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij}]_{rs}}_{\tilde{Y}_{rs}} . \end{aligned} \quad (4.56)$$

Werden die Anregungen nicht auf die Domänen beschränkt, sind die Residuen  $\mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij}$  wie im kanonischen Fall null und dieser Term verschwindet.

Der erste Term der Ableitung des Hylleraas-Funktional ist

$$Y_{rs} = 4 \sum_{kl} \delta_{cs} [\mathbf{K}^{kl} \tilde{\mathbf{T}}^{lk}]_{rc} + 4 \sum_l \delta_{ks} \text{tr}(\mathbf{K}^{rl} \tilde{\mathbf{T}}^{lk}) + 2 [\mathbf{f} \mathbf{D}]_{rs} + 4 \delta_{ks} \mathbf{g}(\mathbf{D})_{rk} , \quad (4.57)$$

wobei  $\delta_{cs}$  bedeutet, dass der entsprechende Term nur dann ungleich null ist, wenn das Orbital  $s$  ein virtuelles Orbital ist, das nach den Konventionen mit  $c$  bezeichnet wird. Die Terme mit  $\delta_{ks}$  sind ungleich null, wenn  $s$  ein besetztes Orbital  $k$  ist.

Die Ableitung des Terms mit den Lagrange-Multiplikatoren und den Fock-Matrixelementen ist

$$\begin{aligned} X_{rs} &= \sum_{bj} Z_{bj} \left( \frac{\partial f_{bj}}{\partial U_{rs}} \right)_{\mathbf{U}=\mathbf{1}} \\ &= \sum_{bj} Z_{bj} \left\{ \delta_{sb} f_{rj} + \delta_{sj} f_{br} + \sum_k \delta_{sk} \{ 4(bj|rk) - (bk|rj) - (br|kj) \} \right\} \end{aligned} \quad (4.58)$$

---

<sup>4</sup>Die Transformation der Amplituden wird in Anhang A.1 erläutert.

und die Ableitung der Pipek-Mezey-Bedingung ist

$$\begin{aligned}\tilde{X}_{rs} &= \sum_{k>l} Z_{kl} \left( \frac{\partial}{\partial U_{rs}} \sum_A (S_{ll}^A - S_{kk}^A) S_{kl}^A \right)_{\mathbf{U}=\mathbf{1}} \\ &= \sum_{k>l} Z_{kl} \left\{ (1 - \tau_{kl}) \sum_A \delta_{sl} \left\{ (S_{ll}^A - S_{kk}^A) S_{kr}^A + 2S_{rl}^A S_{kl}^A \right\} \right\}.\end{aligned}\quad (4.59)$$

Die Ableitung des letzten Terms des Lagrange-Funktionalis ist

$$\sum_{tu} \epsilon_{tu} \left( \frac{\partial}{\partial U_{rs}} [\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}]_{ut} \right)_{\mathbf{U}=\mathbf{1}} = \epsilon_{rs} + \epsilon_{sr}.\quad (4.60)$$

Die Gleichung zur Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren ist in Matrixschreibweise

$$\mathcal{M} = \mathbf{Y} + \tilde{\mathbf{Y}} + \mathbf{X} + \tilde{\mathbf{X}} - (\boldsymbol{\epsilon} + \boldsymbol{\epsilon}^\dagger) = \mathbf{0}.\quad (4.61)$$

Zur Eliminierung der  $\epsilon_{rs}$  bildet man die Differenz  $\mathcal{M} - \mathcal{M}^\dagger$ :

$$[\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]_{rs} + [\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}^\dagger]_{rs} + [\mathbf{X} - \mathbf{X}^\dagger]_{rs} + [\tilde{\mathbf{X}} - \tilde{\mathbf{X}}^\dagger]_{rs} = 0.\quad (4.62)$$

#### 4.3.6.1 Die Z-CPL-Gleichung

Mit  $r = i$  und  $s = j$  sind  $[\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}^\dagger]_{ij}$  und  $[\mathbf{X} - \mathbf{X}^\dagger]_{ij}$  gleich null und man erhält die Z-CPL-Gleichung

$$\begin{aligned}0 &= [\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]_{ij} + [\tilde{\mathbf{X}} - \tilde{\mathbf{X}}^\dagger]_{ij} \\ &= [\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]_{ij} + \sum_{k>l} Z_{kl} (1 - \tau_{kl}) (1 - \tau_{ij}) \sum_A \delta_{jl} \left\{ (S_{ll}^A - S_{kk}^A) S_{ki}^A + 2S_{il}^A S_{kl}^A \right\} \\ &= [\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]_{ij} + \sum_{k>l} Z_{kl} \mathcal{C}_{kl,ij} \quad \text{für } i > j.\end{aligned}\quad (4.63)$$

In Gleichung (4.63) ist der Term

$$[\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]_{ij} = (1 - \tau_{ij}) \left\{ 4 \sum_k \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{jk})_{ik} + 2[\mathbf{f}\mathcal{D}]_{ij} \right\},\quad (4.64)$$

mit Gleichung (4.57) und  $\mathbf{g}(\mathcal{D})_{ij} = \mathbf{g}(\mathcal{D})_{ji}$ .

Die Matrix  $\mathbf{C}$  ist dieselbe wie in der CPL-Gleichung (4.34) und ist in der symmetrischen Form

$$\mathcal{C}_{ij,kl} = (1 - \tau_{kl})(1 - \tau_{ij})\delta_{jl} \sum_A \left\{ 2S_{ij}^A S_{kj}^A + \frac{1}{2} (S_{ll}^A + S_{jj}^A - S_{kk}^A - S_{ii}^A) S_{ki}^A \right\}. \quad (4.65)$$

Die Z-CPL-Gleichung hat damit die Form

$$\bar{\mathbf{y}} + \mathbf{C}\bar{\mathbf{z}} = \mathbf{0} \quad (4.66)$$

wie Gleichung (4.50), die mit der Z-Vektor-Methode von Handy und Schaefer hergeleitet wurde. Die Ableitung des Hylleraas-Funktional unter Berücksichtigung der Ableitung der Lokalisierungsmatrix und MO-Koeffizienten und das Ausklammern der Parameter  $R_{ai}^{\mathcal{E}_1}$  und  $V_{ij}^{\mathcal{E}_1}$  nach Gleichung (4.44) führt zum selben  $\bar{\mathbf{y}} = [\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]$  [85].

Führt man die Rechnung mit vollständigen Domänen aus, ist  $\bar{\mathbf{y}} = \mathbf{0}$  und damit verschwindet die Lösung  $\bar{\mathbf{z}}$  der Z-CPL-Gleichung ebenfalls.

#### 4.3.6.2 Die Z-CPHF-Gleichung

Mit  $r = a$  und  $s = i$  wird Gleichung (4.62) zur Z-CPHF-Gleichung. Die Z-CPHF-Gleichung wird auch im lokalen MP2 in kanonischer Basis gelöst:

$$\begin{aligned} & \left[ (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger) \mathbf{W}^\dagger + (\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}^\dagger) \mathbf{W}^\dagger \right]_{ai} \\ & + 2 \sum_{k>l} Z_{kl} \mathcal{B}_{kl,ai} + Z_{ai} (\epsilon_a - \epsilon_i) + \mathbf{g}(\mathbf{D}^Z)_{ai} = 0 \end{aligned} \quad (4.67)$$

mit

$$[\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]_{ai} = 4 \sum_j \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})_{aj} - 4 \sum_{jk} [\mathbf{K}^{kj} \tilde{\mathbf{T}}^{jk}]_{ai} + 4\mathbf{g}(\mathcal{D})_{ai}, \quad (4.68)$$

$$[\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}^\dagger]_{ai} = -4 \sum_{jk} [\mathbf{R}_{\text{MO}}^{kj} \mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{jk} \mathbf{S} \mathbf{L}]_{ai} \quad (4.69)$$

und

$$\mathcal{B}_{kl,ai} = (1 - \tau_{kl}) \sum_A \left\{ 2S_{al}^A W_{il} S_{kl}^A + S_{ll}^A (S_{ak}^A W_{il} + S_{al}^A W_{ik}) \right\}. \quad (4.70)$$

In der Lokalisierungsstufe 1 werden die Amplituden in MO-Basis gespeichert (siehe Anhang A.1.3). Deshalb fügt man in den zweiten Term der Z-CPHF-Gleichung (4.69) die Bedingung aus Gleichung (A.18)

$$\mathbf{1} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{W}^{[ij]} \mathbf{W}^{[ij]\dagger} \quad (4.71)$$

ein:

$$\begin{aligned} [\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}^\dagger]_{ai} &= -4 \sum_{jk} [\mathbf{R}_{\text{MO}}^{kj} \mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{jk} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{W}^{[ij]} \mathbf{W}^{[ij]\dagger} \mathbf{S} \mathbf{L}]_{ai} \\ &= -4 \sum_{jk} [\mathbf{R}_{\text{MO}}^{kj} \mathbf{T}_{\text{MO}}^{jk} \mathbf{Q} \mathbf{W}^{[ij]} \mathbf{W}^{[ij]\dagger} \mathbf{S} \mathbf{L}]_{ai} . \end{aligned} \quad (4.72)$$

Die Z-CPHF-Gleichung (4.67) entspricht wiederum der, die nach der Z-Vektor-Methode von Handy und Schaefer hergeleitet wurde (siehe Gleichung (4.49)):

$$\mathbf{y} + \mathcal{B}^\dagger \bar{\mathbf{z}} + \mathcal{H} \mathbf{z} = \mathbf{0} . \quad (4.73)$$

Sind die Domänen vollständig, verschwinden die Residuen in MO-Basis  $\mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij}$  und damit sind die Terme  $[\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}^\dagger]_{ai}$  null. Die Terme  $\mathcal{B}^\dagger \bar{\mathbf{z}}$  verschwinden wegen  $\bar{\mathbf{z}} = \mathbf{0}$  ebenfalls. Die Lösung der Z-CPHF-Gleichung entspricht dann dem kanonischen Fall. Im kanonischen Fall ist  $\mathbf{W} = \mathbf{1}$  und die Z-CPHF-Gleichung (4.67) geht damit vollständig in die kanonische Z-CPHF-Gleichung über.

### 4.3.7 Die Berechnung der Dipolmomente

Die Dipolmomente

$$\mu_{x_1} = - \left( \frac{\partial \tilde{E}_2}{\partial \mathcal{E}_1} \right)_{\boldsymbol{\varepsilon}=\mathbf{0}} \quad (4.74)$$

lassen sich aus der Ableitung des Lagrange-Funktional (Gleichung (4.52)) berechnen.

Bei der Ableitung muss nur noch die Ableitung der Integrale beachtet werden. Da die Zweielektronenintegrale und die Überlappmatrix vom Feld  $\mathcal{E}_1$  unabhängig sind, geht nur die Ableitung der Eielektronenintegrale  $\mathbf{h}^{(\mathcal{E}_1)}$  ein:

$$\left( \frac{\partial \tilde{E}_2}{\partial \mathcal{E}_1} \right)_{\boldsymbol{\varepsilon}=\mathbf{0}} = \text{tr}(\mathbf{h}^{(\mathcal{E}_1)} \mathcal{D}) + \sum_{ai} Z_{ai}^{\text{loc}} h_{ai}^{(\mathcal{E}_1)} \quad (4.75)$$

mit  $\mathbf{Z}^{\text{loc}} = \mathbf{Z}\mathbf{W}$ .

Mit der relaxierten Dichtematrix

$$\mathcal{D}^{\text{relax}} = \mathcal{D} + \frac{1}{2}(\mathbf{Z}^{\text{loc}} + \mathbf{Z}^{\text{loc}\dagger}) \quad (4.76)$$

lässt sich das Dipolmoment als Erwartungswert der relaxierten MP2-Dichte über die Dipoloperatoren

$$\mu_{x_1} = -\text{tr}(\mathbf{h}^{(\mathcal{E}_1)}\mathcal{D}^{\text{relax}}) \quad (4.77)$$

ausdrücken.

Mit Hilfe der relaxierten MP2-Dichte können nicht nur die Dipolmomente berechnet werden, sondern alle Eigenschaften, die als Störung nur auf die Einelektronenintegrale und nicht auf die Basisfunktionen wirken.

### 4.3.8 Die zweite Ableitung der LMP2-Energie

Die Polarisierbarkeiten

$$\alpha_{x_1x_2} = -\left(\frac{\partial^2 \tilde{E}_2}{\partial \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2}\right)_{\mathcal{E}=0} \quad (4.78)$$

erhält man aus der Ableitung von Gleichung (4.74) nach einem zweiten Feld  $\mathcal{E}_2$  in Richtung der Koordinate  $x_2$ . In die Ableitung geht jetzt die Ableitung der MO-Koeffizienten und der Lokalisierungsmatrix explizit ein. Dazu benötigt man die Lösungen der CPHF- und CPL-Gleichung, die in der Matrix

$$\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}} = \mathbf{W}^\dagger \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2} \mathbf{W} + \mathbf{V}^{\mathcal{E}_2} \quad (4.79)$$

zusammengefasst werden (siehe Abschnitt A.2 im Anhang).

Außerdem muss die Ableitung der Amplituden  $\mathbf{T}^{\mathcal{E}_2, ij}$  bestimmt werden, die in die Ableitung der MP2-Dichtematrix

$$\mathcal{D}_{ab}^{\mathcal{E}_2} = 2 \sum_{ij} \left[ \mathbf{T}^{\mathcal{E}_2, ij} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} + \mathbf{T}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{\mathcal{E}_2, ji} \right]_{ab}, \quad \mathcal{D}_{ij}^{\mathcal{E}_2} = -2 \sum_k \text{tr} \left( \mathbf{T}^{\mathcal{E}_2, ik} \tilde{\mathbf{T}}^{kj} + \mathbf{T}^{ik} \tilde{\mathbf{T}}^{\mathcal{E}_2, kj} \right) \quad (4.80)$$

eingeht. Die MP2-Dichtematrix bildet zusammen mit der Lösung der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung

$$\mathbf{Z}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}} = \mathbf{Z}^{\mathcal{E}_2} \mathbf{W} + \mathbf{Z} \mathbf{W}^{\mathcal{E}_2} \quad (4.81)$$

die relaxierte Dichtematrix erster Ordnung

$$\mathcal{D}^{\mathcal{E}_2, \text{relax}} = \mathcal{D}^{\mathcal{E}_2} + \frac{1}{2} (\mathbf{Z}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}} + \mathbf{Z}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}\dagger}) . \quad (4.82)$$

Damit ist die zweite Ableitung der MP2-Energie

$$\left( \frac{\partial^2 \tilde{E}_2}{\partial \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2} \right)_{\mathcal{E}=0} = 2 \text{tr} (\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}} \mathbf{h}^{(\mathcal{E}_1)} \mathcal{D}^{\text{relax}}) + \text{tr} (\mathbf{h}^{(\mathcal{E}_1)} \mathcal{D}^{\mathcal{E}_2, \text{relax}}) . \quad (4.83)$$

### 4.3.9 Die Ableitung der Amplituden

Die gestörten Amplituden  $\mathbf{T}^{\mathcal{E}_2, ij}$  erhält man aus der Ableitung der Residuungleichung (Gleichung (2.29) bzw. Gleichung (3.16)) nach dem Feld  $\mathcal{E}_2$ . Im kanonischen MP2 ist die Ableitung

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_{ab}^{ij}}{\partial \mathcal{E}_2} &= \mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_2, ij})_{ab} + \mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_2, ji})_{ba} - [\mathbf{R}^{\mathcal{E}_2} \mathbf{K}^{ij}]_{ab} - [\mathbf{K}^{ij} \mathbf{R}^{\mathcal{E}_2 \dagger}]_{ab} \\ &+ [\mathbf{f}^{\mathcal{E}_2} \mathbf{T}^{ij}]_{ab} + [\mathbf{T}^{ij} \mathbf{f}^{\mathcal{E}_2}]_{ab} - \sum_k \left\{ f_{ik}^{\mathcal{E}_2} T_{ab}^{kj} + T_{ab}^{ik} f_{kj}^{\mathcal{E}_2} \right\} \\ &+ (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j) \mathbf{T}_{ab}^{\mathcal{E}_2, ij} . \end{aligned} \quad (4.84)$$

Die Kontraktion der Parameter  $R_{ai}^{\mathcal{E}_2}$  mit den dreifach externen Integralen

$$\mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_2, ij})_{ab} = \sum_c R_{cj}^{\mathcal{E}_2}(ai|bc) \quad (4.85)$$

entspricht der Kontraktion der Amplituden der Einfachanregungen im CCSD, so dass die in Molpro vorhandene Routine benutzt werden kann.

Die Ableitung der Fock-Matrixelemente sind

$$f_{ij}^{\mathcal{E}_2} = h_{ij}^{\mathcal{E}_2} + \mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_2})_{ij} \quad \text{und} \quad f_{ab}^{\mathcal{E}_2} = h_{ab}^{\mathcal{E}_2} + \mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_2})_{ab} . \quad (4.86)$$

Die gestörten Amplituden können wie die ungestörten Amplituden in der Form

$$T_{ab}^{\mathcal{E}_2, ij} = \frac{I_{ab}^{\mathcal{E}_2, ij}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (4.87)$$

gelöst werden. Statt der zweifach externen Integrale  $K_{ab}^{ij}$  gehen die komplizierteren Matrizen

$$\begin{aligned} \mathbf{I}^{\mathcal{E}_2,ij} = & \mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_2,ij}) + \mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_2,ji})^\dagger - \mathbf{R}^{\mathcal{E}_2}\mathbf{K}^{ij} - \mathbf{K}^{ij}\mathbf{R}^{\mathcal{E}_2\dagger} \\ & + \mathbf{f}^{\mathcal{E}_2}\mathbf{T}^{ij} + \mathbf{T}^{ij}\mathbf{f}^{\mathcal{E}_2} - \sum_k \left\{ f_{ik}^{\mathcal{E}_2}\mathbf{T}^{kj} + \mathbf{T}_{ab}^{ik} f_{kj}^{\mathcal{E}_2} \right\} \end{aligned} \quad (4.88)$$

in die Amplitudengleichung ein.

Im lokalen MP2 sind die Residuen

$$\mathbf{R}_{\text{PAO}}^{ij} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q} \quad (4.89)$$

in PAO-Basis. Bei der Ableitung von Gleichung (4.89) nach dem Feld  $\mathcal{E}_2$  muss auch die Ableitung der Transformationsmatrix  $\mathbf{Q}$

$$\mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2} = \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}\dagger} \mathbf{L}^\dagger \mathbf{S} \quad (4.90)$$

beachtet werden:

$$\frac{\partial \mathbf{R}_{\text{PAO}}^{ij}}{\partial \mathcal{E}_2} = \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2\dagger} \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q} + \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2} + \mathbf{Q}^\dagger \frac{\partial \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij}}{\partial \mathcal{E}_2} \mathbf{Q} . \quad (4.91)$$

Bei der Rücktransformation der Amplituden von PAO-Basis nach MO-Basis geht ebenfalls die Ableitung der Transformation  $\mathbf{Q}$  ein:

$$\mathbf{T}_{\text{MO}}^{\mathcal{E}_2,ij} = \mathbf{Q}\mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,ij}\mathbf{Q}^\dagger + \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2}\mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij}\mathbf{Q}^\dagger + \mathbf{Q}\mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij}\mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2\dagger} = \mathbf{Q}\mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,ij}\mathbf{Q}^\dagger + \mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij} . \quad (4.92)$$

Damit ist die Residuumsungleichung für die gestörten Amplituden  $\mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,ij}$  im lokalen MP2 (Lokalisierungsstufe 1)

$$\begin{aligned} & \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2\dagger} \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q} + \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2} + \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{I}^{\mathcal{E}_2,ij} \mathbf{Q} \\ & + \mathbf{Q}^\dagger \left[ \mathbf{f}\mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij} + \mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}\mathbf{f} - \sum_k \left\{ f_{ik} \mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),kj} + \mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ik} f_{kj} \right\} \right] \mathbf{Q} \\ & + \mathbf{f}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,ij} \mathbf{S}_{\text{PAO}} + \mathbf{S}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,ij} \mathbf{f}_{\text{PAO}} \\ & - \sum_k \left\{ f_{ik} \mathbf{S}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,kj} \mathbf{S}_{\text{PAO}} + f_{kj} \mathbf{S}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,ik} \mathbf{S}_{\text{PAO}} \right\} = 0 \end{aligned} \quad (4.93)$$

mit

$$\mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij} = \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2}\mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij}\mathbf{Q}^\dagger + \mathbf{Q}\mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij}\mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2\dagger} . \quad (4.94)$$

Die Matrizen  $\mathbf{I}^{\mathcal{E}_2,ij}$  entsprechen denen im kanonischen Fall (Gleichung (4.88)), nur die Ableitungen der Fock-Matrixelemente, die in  $\mathbf{I}^{\mathcal{E}_2,ij}$  eingehen,

$$f_{ij}^{\mathcal{E}_2} = h_{ij}^{\mathcal{E}_2} + [\mathbf{f}\mathbf{V}^{\mathcal{E}_2} + \mathbf{V}^{\mathcal{E}_2\dagger}\mathbf{f}]_{ij} + \mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_2})_{ij} \quad (4.95)$$

sind unterschiedlich.

Wie im Anhang (A.1.3) ausgeführt, werden die Residuen in der Lokalisierungsstufe 1 in MO-Basis berechnet und nur für die Aktualisierung in PAO-Basis transformiert. Um die vorhandene Routine zur Berechnung der gestörten Amplituden verwenden zu können, wird der Teil der Ableitung der Residuen, der nicht von den gestörten Amplituden  $\mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,ij}$  abhängt, in MO-Basis berechnet und an die Routine übergeben. Dazu wird die Beziehung

$$\mathbf{S}_{\text{PAO}}[\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[ij]}]^{-1} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{W}^{[ij]} \mathbf{W}^{[ij]\dagger} = \mathbf{1}, \quad (4.96)$$

die im Anhang (A.1.3) hergeleitet wird, ausgenutzt. Die Ableitung der Residuen aus Gleichung (4.91) ist damit in MO-Basis

$$\begin{aligned} & \mathbf{Q}[\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[ij]}]^{-1} \frac{\partial \mathbf{R}_{\text{PAO}}^{ij}}{\partial \mathcal{E}_2} [\mathbf{Q}[\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[ij]}]^{-1}]^\dagger \\ &= \mathbf{Q}[\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[ij]}]^{-1} \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2\dagger} \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} + \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2} [\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[ij]}]^{-1} \mathbf{Q}^\dagger + \frac{\partial \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij}}{\partial \mathcal{E}_2} \\ &= \mathbf{R}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij} + \mathbf{R}_{\text{MO}}^{\mathcal{E}_2,ij}. \end{aligned} \quad (4.97)$$

Die Amplituden  $\mathbf{T}_{\text{MO}}^{ij}$  werden ebenfalls in MO-Basis gespeichert. Die  $\mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}$  aus Gleichung (4.94) müssen genauso aus den  $\mathbf{T}_{\text{MO}}^{ij}$  berechnet werden:

$$\mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij} = \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2} [\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[ij]}]^{-1} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{T}_{\text{MO}}^{ij} + \mathbf{T}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q} [\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[ij]}]^{-1} \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2\dagger}. \quad (4.98)$$

Der von den gestörten Amplituden unabhängige Teil wird damit in MO-Basis gebildet:

$$\tilde{\mathbf{I}}_{\text{MO}}^{\mathcal{E}_2,ij} = \mathbf{I}^{\mathcal{E}_2,ij} + \mathbf{R}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij} + \mathbf{f} \mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij} + \mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij} \mathbf{f} - \sum_k \left\{ f_{ik} \mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),kj} + \mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ik} f_{kj} \right\} \quad (4.99)$$

und statt der Integrale  $\mathbf{K}^{ij}$  an die Routine, die die Amplituden für die Lokalisierungsstufe 1 berechnet, übergeben. Die Routine liefert dann die gestörten Amplituden in der Form  $\mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,ij} \mathbf{Q}^\dagger$ . Darin ist die Ableitung der Transformationsmatrix  $\mathbf{Q}$  noch nicht berücksichtigt. Die gestörten Amplituden in MO-Basis werden daraus durch Addition der  $\mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}$  aus Gleichung (4.98) erhalten.

### 4.3.10 Die Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung

In die relaxierte Dichtematrix erster Ordnung (Gleichung (4.82)) gehen außer den gestörten Amplituden zusätzlich die Ableitung der Z-Vektoren  $Z_{ai}^{\mathcal{E}_2}$  ein. Die  $Z_{ai}^{\mathcal{E}_2}$  sind die Lösung der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung. Im lokalen MP2 muss vor der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung zusätzlich die Z-CPL-Gleichung erster Ordnung gelöst werden, um  $Z_{ij}^{\mathcal{E}_2}$  zu erhalten.

Die Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung erhält man durch Ableiten von Gleichung (4.67) nach  $\mathcal{E}_2$ :

$$\begin{aligned}
 0 = & \left[ \frac{\partial(\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger + \tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}^\dagger)}{\partial \mathcal{E}_2} \mathbf{W}^\dagger \right]_{ai} + \left[ (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger + \tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}^\dagger) \mathbf{V}^{\mathcal{E}_2 \dagger} \mathbf{W}^\dagger \right]_{ai} \\
 & + \sum_{k>l} Z_{kl}^{\mathcal{E}_2} \mathcal{B}_{kl,ai} + \sum_{k>l} Z_{kl} \mathcal{B}_{kl,ai}^{\mathcal{E}_2} \\
 & + [\mathbf{f}^{\mathcal{E}_2} \mathbf{Z} - \mathbf{Z} \mathbf{f}^{\mathcal{E}_2}]_{ai} + [\mathbf{g}(\mathbf{D}^Z) \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2} + \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2 \dagger} \mathbf{g}(\mathbf{D}^Z)]_{ai} + \mathbf{g}(\mathbf{D}^{Z, \mathcal{E}_2})_{ai} \\
 & + Z_{ai}^{\mathcal{E}_2} (\epsilon_a - \epsilon_i) + \mathbf{g}(\mathbf{D}^{Z^{\mathcal{E}_2}})_{ai} .
 \end{aligned} \tag{4.100}$$

Die ersten beiden Terme der Z-CPHF-Gleichung (Gleichung (4.68) und (4.69)) werden in LMO-Basis berechnet und dann in die kanonische MO-Basis transformiert. Deshalb muss nicht nur die Ableitung der Terme  $\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger$  und  $\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}^\dagger$  berücksichtigt werden, sondern auch die Ableitung der Transformationsmatrix  $\mathbf{W}^{\mathcal{E}_2} = \mathbf{W} \mathbf{V}^{\mathcal{E}_2}$ .

Der erste Term ist die Ableitung der Gleichung (4.68), in die die kontravarianten gestörten Amplituden  $\tilde{\mathbf{T}}^{\mathcal{E}_2, ij}$ , die gestörte MP2-Dichte  $\mathcal{D}^{\mathcal{E}_2}$  (Gleichung (4.80)) und die gestörten LMO-Koeffizienten  $\mathbf{C}^{\text{loc}, \mathcal{E}_2} = \mathbf{C}^{\text{loc}} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}}$  eingehen. Bildet man die Ableitung und sortiert die Summen über die Zweielektronenintegrale zu günstigen Matrixmulti-

plikationen um, kommt man zu folgendem Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial[\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]_{ai}}{\partial\mathcal{E}_2} &= 4 \sum_j \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{\mathcal{E}_2,ij})_{aj} - 4 \sum_{jk} \left[ \tilde{\mathbf{T}}^{\mathcal{E}_2,ij} \mathbf{K}^{jk} \right]_{ai} + 4\mathbf{g}(\mathcal{D}^{\mathcal{E}_2})_{ai} \\
 &+ 4 \sum_j \left[ \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij}) \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}} \right]_{aj} + 4 \sum_j \left[ \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}\dagger} \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij}) \right]_{aj} - 4 \sum_{kj} \left[ \mathbf{J}^{jk} \tilde{\mathbf{T}}^{ij} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}} \right]_{ak} \\
 &- 4 \sum_{kj} \left[ \mathbf{K}^{kj} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}} \right]_{ak} - 4 \sum_{kj} \left[ \tilde{\mathbf{T}}^{kj} \mathbf{K}^{jk} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}} \right]_{ai} - 4 \sum_{kj} \left[ \tilde{\mathbf{T}}^{kj} \mathbf{K}^{ji} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}} \right]_{ak} \\
 &- 4 \sum_{kj} \left[ \tilde{\mathbf{T}}^{jk} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}\dagger} \mathbf{K}^{kj} \right]_{ai} - 4 \sum_{kj} \left[ \tilde{\mathbf{T}}^{kj} \mathbf{J}^{ik} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}} \right]_{aj} \\
 &+ 4 \left[ \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}\dagger} \mathbf{g}(\mathcal{D}) \right]_{ai} + 4 \left[ \mathbf{g}(\mathcal{D}) \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}} \right]_{ai} + 4\mathbf{g} \left( \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}} \mathcal{D} + \left[ \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}} \mathcal{D} \right]^\dagger \right)_{ai}. \quad (4.101)
 \end{aligned}$$

In die Ableitung des zweiten Terms aus der Z-CPHF-Gleichung (Gleichung (4.69))

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial[\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}^\dagger]_{ai}}{\partial\mathcal{E}_2} &= -4 \sum_{kj} \sum_b \left( \frac{\partial R_{ab}^{kj}}{\partial\mathcal{E}_2} \right) \left[ \mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{jk} \mathbf{S} \mathbf{L} \right]_{bi} - 4 \sum_{kj} \left[ \mathbf{R}_{\text{MO}}^{kj} \mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,jk} \mathbf{S} \mathbf{L} \right]_{ai} \\
 &- 4 \sum_{kj} \left[ \mathbf{R}_{\text{MO}}^{kj} \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{jk} \mathbf{S} \mathbf{L} \right]_{ai} - 4 \sum_{kj} \left[ \mathbf{R}_{\text{MO}}^{kj} \mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{jk} \mathbf{S} \mathbf{C}^{\text{loc}} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}} \right]_{ai}
 \end{aligned} \quad (4.102)$$

gehen die Residuen  $\mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij}$ , die Ableitung der Residuen  $\partial\mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij}/\partial\mathcal{E}_2$ , die gestörten Amplituden in PAO-Basis  $\mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,jk}$ , die Ableitung der Transformationsmatrix  $\mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2}$  und die gestörten LMO-Koeffizienten  $\mathbf{L}^{\mathcal{E}_2} = \mathbf{C}^{\text{loc}} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}}$  ein.

In der Lokalisierungsstufe 1 stehen nur die gestörten Amplituden in MO-Basis

$$\mathbf{T}_{\text{MO}}^{\mathcal{E}_2,ij} = \mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,ij} \mathbf{Q}^\dagger + \mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij} \quad (4.103)$$

(Gleichung (4.92)) zur Verfügung. Deshalb setzt man in den zweiten Term der Gleichung (4.102)

$$\mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{\mathcal{E}_2,ij} = \left( \mathbf{T}_{\text{MO}}^{\mathcal{E}_2,ij} - \mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij} \right) \mathbf{Q} \left[ \mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[ij]} \right]^{-1} \quad (4.104)$$

ein, wobei wieder die Beziehung  $\mathbf{1} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \left[ \mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[ij]} \right]^{-1}$  ausgenutzt wird.

Die Gleichung (4.102) wird damit in der Lokalisierungsstufe 1 zu:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial[\tilde{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}^\dagger]_{ai}}{\partial\mathcal{E}_2} &= -4 \sum_{kj} \sum_b \left( \frac{\partial R_{ab}^{kj}}{\partial\mathcal{E}_2} \right) [\mathbf{T}_{\text{MO}}^{jk} \mathbf{Q} [\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[jk]}]^{-1} \mathbf{SL}]_{ai} \\
 &\quad - 4 \sum_{kj} [\mathbf{R}_{\text{MO}}^{kj} (\mathbf{T}_{\text{MO}}^{\mathcal{E}_2, jk} - \mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2), ij}) \mathbf{Q} [\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[jk]}]^{-1} \mathbf{SL}]_{ai} \\
 &\quad - 4 \sum_{kj} [\mathbf{R}_{\text{MO}}^{kj} \mathbf{Q}^{\mathcal{E}_2} [\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[jk]}]^{-1} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{T}_{\text{MO}}^{jk} \mathbf{Q} [\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[jk]}]^{-1} \mathbf{SL}]_{ai} \\
 &\quad - 4 \sum_{kj} [\mathbf{R}_{\text{MO}}^{kj} \mathbf{T}_{\text{MO}}^{jk} \mathbf{Q} [\mathbf{S}_{\text{PAO}}^{[jk]}]^{-1} \mathbf{SC}^{\text{loc}} \mathbf{U}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}}]_{ai} .
 \end{aligned} \tag{4.105}$$

In die Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung (Gleichung (4.100)) geht außerdem die Lösung der Z-CPL-Gleichung erster Ordnung  $Z_{ij}^{\mathcal{E}_2}$  multipliziert mit den Matrixelementen  $\mathcal{B}_{kl, ai}$  aus Gleichung (4.70) sowie die Lösung der Z-CPL-Gleichung  $Z_{ij}$  multipliziert mit der Ableitung der Matrixelemente  $\mathcal{B}_{kl, ai}$ ,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{B}_{kl, ai}^{\mathcal{E}_2} &= (1 - \tau_{kl}) \sum_A \left\{ 2S_{al}^{A, \mathcal{E}_2} W_{il} S_{kl}^A + S_{ll}^A (S_{ka}^{A, \mathcal{E}_2} W_{il} + S_{al}^{A, \mathcal{E}_2} W_{ik}) \right\} \\
 &\quad + (1 - \tau_{kl}) \sum_A \left\{ 2S_{al}^A W_{il} S_{kl}^{A, \mathcal{E}_2} + S_{ll}^{A, \mathcal{E}_2} (S_{ka}^A W_{il} + S_{al}^A W_{ik}) \right\} \\
 &\quad + (1 - \tau_{kl}) \sum_A \left\{ 2S_{al}^A W_{il}^{\mathcal{E}_2} S_{kl}^A + S_{ll}^A (S_{ka}^A W_{il}^{\mathcal{E}_2} + S_{al}^A W_{ik}^{\mathcal{E}_2}) \right\}
 \end{aligned} \tag{4.106}$$

ein. Die  $\mathcal{B}_{kl, ai}^{\mathcal{E}_2}$  enthalten die Ableitungen

$$S_{ij}^{A, \mathcal{E}_2} = (1 + \tau_{ij}) \sum_r S_{ir}^A \mathbf{U}_{rj}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}} , \quad S_{ia}^{A, \mathcal{E}_2} = \sum_r S_{ra}^A \mathbf{U}_{ri}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}} + \sum_j S_{ij}^A \mathbf{U}_{ja}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}} \tag{4.107}$$

und  $\mathbf{W}^{\mathcal{E}_2} = \mathbf{WV}^{\mathcal{E}_2}$ .

Die letzten beiden Zeilen in Gleichung (4.100) resultieren aus der Ableitung der Terme der Z-CPHF-Gleichung (4.67), in die die  $Z_{ai}$  eingehen. Für die Ableitung muss aber von der allgemeinen Form

$$[\mathbf{fZ} - \mathbf{Zf}]_{ai} + \mathbf{g}(\mathbf{D}^Z)_{ai} \tag{4.108}$$

ausgegangen werden. Die Fock-Matrix ist hier in kanonischer Basis und die Ableitung ist

$$\mathbf{f}^{\mathcal{E}_2} = \mathbf{h}^{\mathcal{E}_2} + \mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_2}) . \tag{4.109}$$

In die Ableitung des Zweielektronenterms  $\mathbf{g}(\mathbf{D}^Z) = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{G}(\mathbf{D}^Z) \mathbf{C}$  geht die Ableitung der MO-Koeffizienten und die Ableitung der Dichtematrix  $\mathbf{D}^Z = 2\mathbf{C}(\mathbf{Z} + \mathbf{Z}^\dagger)\mathbf{C}^\dagger$

$$\frac{\partial \mathbf{D}^Z}{\partial \mathcal{E}_2} = 2\mathbf{C}\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2}(\mathbf{Z} + \mathbf{Z}^\dagger)\mathbf{C}^\dagger + 2\mathbf{C}(\mathbf{Z} + \mathbf{Z}^\dagger)\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2\dagger}\mathbf{C}^\dagger + \mathbf{D}^{Z^{\mathcal{E}_2}} \quad (4.110)$$

ein. Diese wird in den Teil  $\mathbf{D}^{Z^{\mathcal{E}_2}}$ , der von  $Z^{\mathcal{E}_2}$  abhängig ist, und den Teil

$$\mathbf{D}^{Z,\mathcal{E}_2} = 2\mathbf{C}\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2}(\mathbf{Z} + \mathbf{Z}^\dagger)\mathbf{C}^\dagger + 2\mathbf{C}(\mathbf{Z} + \mathbf{Z}^\dagger)\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2\dagger}\mathbf{C}^\dagger, \quad (4.111)$$

der von  $Z^{\mathcal{E}_2}$  unabhängig ist, aufgeteilt. Die Zweielektronenintegrale  $\mathbf{G}(\mathbf{D}^{Z,\mathcal{E}_2})$  können vor der iterativen Lösung der Z-CPHF-Gleichung berechnet werden.

Die letzten beiden Terme der Z-CPHF-Gleichung (4.100), in die die  $Z_{ij}^{\mathcal{E}_2}$  eingehen, haben dieselbe Form wie die entsprechenden Terme der Z-CPHF-Gleichung (4.67). Die Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung kann deshalb mit derselben Routine wie die Z-CPHF-Gleichung nullter Ordnung und die CPHF-Gleichung gelöst werden.

### 4.3.11 Die Z-CPL-Gleichung erster Ordnung

Die Z-CPL-Gleichung erster Ordnung erhält man durch Ableiten von Gleichung (4.63) nach  $\mathcal{E}_2$ :

$$0 = \frac{\partial[\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]_{ij}}{\partial \mathcal{E}_2} + \sum_{k>l} Z_{kl} \mathcal{C}_{kl,ij}^{\mathcal{E}_2} + \sum_{k>l} Z_{kl}^{\mathcal{E}_2} \mathcal{C}_{kl,ij}. \quad (4.112)$$

Der erste Term der Gleichung (4.112) ist die Ableitung der Gleichung (4.64). Es gehen die kontravarianten gestörten Amplituden  $\tilde{\mathbf{T}}^{\mathcal{E}_2,ij}$ , die gestörte MP2-Dichte  $\mathcal{D}^{\mathcal{E}_2}$  (Gleichung (4.80)) und die gestörten LMO-Koeffizienten  $\mathbf{C}^{\text{loc},\mathcal{E}_2} = \mathbf{C}^{\text{loc}}\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}}$  ein. Wie bei der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung werden die Summen in der Ableitung zu möglichst günstigen Matrixmultiplikationen umsortiert:

$$\begin{aligned} \frac{\partial[\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]_{ij}}{\partial \mathcal{E}_2} = (1 - \tau_{ij}) & \left\{ 4 \sum_k \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{\mathcal{E}_2,jk})_{ik} + 2[\mathbf{f}\mathcal{D}^{\mathcal{E}_2}]_{ij} + 2[\mathbf{f}^{\mathcal{E}_2}\mathcal{D}]_{ij} \right. \\ & + 4 \sum_k [\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}\dagger}\mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{jk})]_{ik} + 4 \sum_k [\mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{jk})\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}}]_{ik} \\ & \left. - 4 \sum_{kl} [\mathbf{K}^{lk}\tilde{\mathbf{T}}^{kj}\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}}]_{il} - 4 \sum_{kl} [\mathbf{J}^{kl}\tilde{\mathbf{T}}^{jk}\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2,\text{loc}}]_{il} \right\}. \quad (4.113) \end{aligned}$$

In den zweiten Term der Gleichung (4.112) gehen die Lösung der Z-CPL-Gleichung und die Ableitung der  $\mathcal{C}_{kl,ij}$  aus Gleichung (4.65),

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{kl,ij}^{\mathcal{E}_2} = (1 - \tau_{kl})(1 - \tau_{ij})\delta_{jl} \sum_A \left\{ 2S_{il}^{A,\mathcal{E}_2} S_{kl}^A + 2S_{il}^A S_{kl}^{A,\mathcal{E}_2} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( S_{ll}^{A,\mathcal{E}_2} + S_{jj}^{A,\mathcal{E}_2} - S_{kk}^{A,\mathcal{E}_2} - S_{ii}^{A,\mathcal{E}_2} \right) S_{ki}^A + \frac{1}{2} \left( S_{ll}^A + S_{jj}^A - S_{kk}^A - S_{ii}^A \right) S_{ki}^{A,\mathcal{E}_2} \right\}, \end{aligned} \quad (4.114)$$

mit

$$S_{ij}^{A,\mathcal{E}_2} = (1 + \tau_{ij}) \sum_r S_{ir}^A U_{rj}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}} \quad (4.115)$$

ein.

Der letzte Term der Gleichung (4.112) entspricht dem der CPL-Gleichung (4.63) in dem der Z-Vektor  $Z_{kl}$  durch den Z-Vektor erster Ordnung  $Z_{kl}^{\mathcal{E}_2}$  ersetzt wurde. Man kann deshalb die Z-CPL-Gleichung erster Ordnung mit derselben Routine lösen.

# 5 Berechnung von Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten

## 5.1 Die Implementierung der Polarisierbarkeiten in Molpro

Die analytische zweite Ableitung der lokalen MP2-Energie nach einem elektrischen Feld zur Berechnung der Polarisierbarkeiten wurde im Programmpaket Molpro implementiert. Die analytischen ersten Ableitungen der lokalen MP2-Energie zur Berechnung der Dipolmomente und Gradienten wurden bereits implementiert [85], das hier beschriebene Programm konnte darauf aufbauen.

Vor der Programmierung der MP2-Polarisierbarkeiten wurde das CPHF-Programm, wie im folgenden Abschnitt beschrieben, angepasst.

### 5.1.1 CPHF-Gleichung

Die Symmetrie der Störungen durch die elektrischen Felder entlang der Koordinatenachsen entspricht im allgemeinen einer anderen irreduziblen Darstellung als der totalsymmetrischen. Die Symmetrie der CPHF-Gleichung und der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung entspricht der irreduziblen Darstellung der Störung. Die Symmetrie der Z-CPHF-Gleichung entspricht immer der totalsymmetrischen. In Molpro gibt es zwei verschiedene CPHF-Programme, eines, das nur den totalsymmetrischen Fall beherrscht und für die Z-CPHF-Gleichung benutzt wird und eines, das bei der Frequenzberechnung im Hartree-Fock-Programm verwendet wird und für andere Symmetrien geeignet ist.

Für das Polarisierbarkeitenprogramm wurde das letztere Programm modifiziert, damit die CPHF-Gleichung für mehrere Störungen gleichzeitig gelöst werden kann.

Der aufwendigste Schritt bei der Lösung der CPHF-Gleichung ist die Berechnung des Zweielektronenteils  $\mathbf{G}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}^2})$  mit der gestörten Dichte  $\mathbf{D}^{\mathcal{E}^2}$ , der in jeder Iteration durchgeführt werden muss. Dafür muss jedesmal der komplette Satz an Zweielektronenintegralen in AO-Basis von der Festplatte neu eingelesen oder im integral-direkten Fall neu berechnet werden. Wird der Zweielektronenteil für mehrere Störungen gleichzeitig berechnet, müssen die Zweielektronenintegrale nur einmal gelesen oder berechnet werden. Dadurch wird die Lösung der CPHF-Gleichungen gegenüber dem mehrmaligen Aufrufen der CPHF-Routine für je eine Störung beschleunigt.

Zur Beschleunigung der Konvergenz der iterativen Lösung wird das DIIS-Verfahren [84] verwendet. Im DIIS wird der neue Lösungsvektor nach jeder Iteration als Linearkombination in der Basis der letzten  $n$  Lösungsvektoren optimiert. Die DIIS-Routine musste ebenfalls für die Behandlung mehrerer Lösungsvektoren angepasst werden.

Das modifizierte CPHF-Programm wurde verwendet um die Berechnung von Polarisierbarkeiten in der Hartree-Fock-Näherung nach Gleichung (4.11) zu implementieren.

### 5.1.2 Kanonische MP2-Polarisierbarkeiten

Im ersten Schritt wurden die Polarisierbarkeiten für kanonisches MP2 implementiert.

Das neu geschriebene Programm, das die Polarisierbarkeiten berechnet, wird nach der Berechnung der Dipolmomente aufgerufen. Das Programm, das die Dipolmomente berechnet, wurde dahingehend verändert, dass im kanonischen Fall die Lösung der Z-CPHF-Gleichung und die MP2-Dichtematrix auf der Festplatte gespeichert werden.

Der aufwendigste Schritt bei der Berechnung der Dipolmomente ist die Integralkontraktion  $\sum_j \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})_{aj}$ . Für diese Kontraktion wird die Routine für die vierfach externen Integrale  $\mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})_{ab}$  im CCSD-Programm verwendet. Die Summe über  $j$  wird direkt gebildet, so dass die Integrale nicht gespeichert werden müssen. Für die linke Seite der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung (Gleichung (4.68)) werden die vierfach externen Integrale benötigt und während der Berechnung des Terms  $\sum_j \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})_{aj}$  auf der Festplatte gespeichert. Die Rechenzeit, die für diese Transformation benötigt

wird, skaliert mit  $\mathcal{O}(N^6)$  und ist dominierend gegenüber den anderen Rechenschritten. Damit bestimmt diese Transformation die Skalierung der Berechnung der MP2-Polarisierbarkeiten. Bei  $n_{\text{bes}}$  besetzten und  $n_{\text{virt}}$  virtuellen Orbitalen werden für die Transformation  $\frac{1}{2}n_{\text{bes}}^2 n_{\text{virt}}^4$  Multiplikationen benötigt. Die Transformation der vierfach externen Zweielektronenintegrale (ab|cd) benötigt  $n_{\text{virt}}^5$  Rechenschritte. Durch die Transformation der Amplituden in AO-Basis und die Berechnung der  $\mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})_{\mu\nu}$  in AO-Basis kann diese Transformation vermieden werden [50].

Der Ablauf des Programms für die Berechnung der MP2-Polarisierbarkeiten wird im folgenden skizziert:

Zuerst wird die Lösung der CPHF-Gleichung für die 3 Raumrichtungen gleichzeitig bestimmt. Dazu wird die CPHF-Routine mit den Dipoloperatoren  $h_{ai}^{\mathcal{E}_2}$  als linke Seite aufgerufen.

Danach werden die gestörten Amplituden  $T_{ab}^{\mathcal{E}_2,ij}$  nach Gleichung (4.87) berechnet. Es wird für jedes Paar  $i > j$  die Matrix  $\mathbf{I}^{ij}$  nach Gleichung (4.88) und damit direkt die Amplitudenmatrix  $\mathbf{T}^{\mathcal{E}_2,ij}$  bestimmt.

Der einzig komplizierte Term in  $\mathbf{I}^{ij}$  sind die dreifach externen Integrale  $\mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_2,ij})_{ab} = \sum_c R_{cj}^{\mathcal{E}_2}(ai|bc)$ . Diese Terme können mit der entsprechenden Routine aus dem CCSD-Programm berechnet werden. Der Rechenaufwand für diese Kontraktion skaliert mit  $\mathcal{O}(N^5)$ , ist aber kein signifikanter Beitrag gegenüber den Termen  $\sum_j \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})_{aj}$  [50].

In die Ableitung der Fockmatrix geht der Zweielektronenteil  $\mathbf{g}(\mathbf{D}^{\mathcal{E}_2})$  ein, der nach der letzten CPHF-Iteration gespeichert wird und nicht noch einmal berechnet werden muss. Die einfach externen Integrale  $K_{ak}^{ij}$  werden im MP2-Programm berechnet und stehen auf der Festplatte zur Verfügung.

Aus den gestörten und ungestörten Amplituden wird im nächsten Schritt die gestörte MP2-Dichtematrix nach Gleichung (4.80) aufgebaut.

Als nächstes wird die linke Seite der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung aufgebaut. Im kanonischen Fall treten nur die Terme aus Gleichung (4.101) auf. Die Terme, in die die gestörten Amplituden und Dichtematrix eingehen, können mit der Routine für die  $[\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]_{ai}$  der Z-CPHF-Gleichung nullter Ordnung berechnet werden.

Die letzten drei Terme in Gleichung (4.101) werden mit der Routine, die für den Zweielektronenteil der Fockmatrix zuständig ist, berechnet.

In die restlichen Terme gehen die Matrizen  $\mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})$ ,  $\mathbf{K}_{rs}^{ij}$  und  $\mathbf{J}_{rs}^{ij}$  ein, die auf der Festplatte gespeichert sind. In der Routine, die diese Terme berechnet, werden die Amplituden im Speicher gehalten und die Integralmatrizen werden jeweils für ein Paar  $(ij)$  eingelesen. Dazu wird eine Schleife über alle Paare  $(ij)$  mit  $i > j$  durchlaufen. Die Summen wurden so umsortiert, dass alle Terme, in die die Integralmatrizen des aktuellen Paares  $(ij)$  eingehen, durch Matrix- und Vektormultiplikationen bestimmt und aufsummiert werden können. Dadurch wird die Zahl der langsamen Festplattenzugriffe minimiert, da jede Matrix nur einmal eingelesen werden muss.

Nachdem die linke Seite der Z-CPHF-Gleichung für jede der drei Raumrichtungen bestimmt wurde, wird das CPHF-Programm aufgerufen.

Aus den Lösungen der Z-CPHF-Gleichung und den gestörten MP2-Dichtematrizen wird dann die relaxierte MP2-Dichtematrix für die drei Raumrichtungen nach Gleichung (4.82) aufgebaut.

Mit der relaxierten MP2-Dichtematrix und der relaxierten MP2-Dichtematrix erster Ordnung werden dann die Polarisierbarkeiten nach Gleichung (4.83) bestimmt.

Das Programm wurde durch den Vergleich mit aus numerischen Ableitungen berechneten Polarisierbarkeiten überprüft (siehe Abschnitt 5.2).

### 5.1.3 Lokale MP2-Polarisierbarkeiten

Im zweiten Schritt wurde das kanonische Programm auf die Lokalisierungsstufe 1 erweitert.

Im lokalen Fall muss zusätzlich die CPL-Gleichung gelöst werden. Die Lösung geht in die Matrix  $\mathbf{U}^{\mathcal{E}_2, \text{loc}}$  ein, die die Parameter der Ableitung der LMO-Koeffizienten enthält.

Die Bestimmung der Amplituden erfolgt im lokalen MP2 iterativ. Zur iterativen Berechnung der gestörten Amplituden kann die Routine für die ungestörten Amplituden verwendet werden. In dieser Routine werden vor der iterativen Lösung die Austauschintegrale  $\mathbf{K}^{ij}$  von der Festplatte eingelesen. Die Matrizen  $\tilde{\mathbf{I}}^{ij}$  aus Gleichung (4.99) werden vor dem Aufruf dieser Routine berechnet und gespeichert und dann statt der Austauschintegrale eingelesen.

Die Matrizen  $\mathbf{I}^{ij}$  werden wie im kanonischen Fall berechnet, nur dass in die Ableitung der Fockmatrix (Gleichung (4.95)) die Lösung der CPL-Gleichung mit eingeht.

Zusätzlich müssen im lokalen Fall noch die Terme  $\mathbf{R}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}$  aus Gleichung (4.97) und die Terme, in die die  $\mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}$  aus Gleichung (4.98) eingehen, addiert werden. Die Residuen in MO-Basis werden im Dipolmomentprogramm für die Z-CPHF-Gleichung benötigt und sind bereits auf der Festplatte gespeichert. Diese Residuen werden eingelesen, die  $\mathbf{R}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}$  daraus berechnet und zu der linken Seite der Amplitudengleichungen addiert. Gleichzeitig mit den  $\mathbf{R}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}$  werden die  $\mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}$  berechnet und danach die entsprechenden Terme in Gleichung (4.99). Die Matrizen  $\mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}$  und  $\mathbf{R}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}$  werden später noch einmal benötigt und deshalb auf der Festplatte gespeichert.

Nach dem Aufruf der Amplituden-Routine werden die  $\mathbf{T}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}$  zu dem Ergebnis addiert (siehe Gleichung (4.94)). Die Residuen werden nach der letzten Iteration auf der Festplatte gespeichert, nachdem der Teil  $\mathbf{R}_{\text{MO}}^{(\mathcal{E}_2),ij}$  abgezogen wurde. Danach wird die gestörte MP2-Dichtematrix wie im kanonischen Fall aufgebaut.

Der erste Teil der linken Seite der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung wird wie im kanonischen Fall berechnet. Die linke Seite der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung ist nur im virtuell-besetzten Teil ungleich null und die der Z-CPL-Gleichung erster Ordnung nur im besetzt-besetzten. Die meisten Terme der Z-CPL-Gleichung werden durch die gleichen Matrixmultiplikationen, wie sie in der Z-CPHF-Gleichung vorkommen, erzeugt. Diese Matrixmultiplikationen können erweitert werden, so dass der rechte Index über alle Orbitale statt nur über die virtuellen läuft. Die linke Seite der Z-CPHF-Gleichung und die der Z-CPL-Gleichung werden dann in den verschiedenen Teilen derselben Matrix gespeichert. Die beiden Terme  $2[\mathbf{f}\mathcal{D}^{\mathcal{E}_2}]_{ij}$  und  $2[\mathbf{f}^{\mathcal{E}_2}\mathcal{D}]_{ij}$  kommen nur in der Z-CPL-Gleichung erster Ordnung vor und müssen extra berechnet werden.

Außerdem müssen im lokalen Fall die Terme  $\frac{\partial[\tilde{\mathbf{Y}}-\tilde{\mathbf{Y}}^\dagger]_{ai}}{\partial\mathcal{E}_2}$  nach Gleichung (4.105), in die die Residuen und die Ableitung der Residuen eingehen, berücksichtigt werden. Die Residuen und die Ableitung der Residuen werden dazu auf der Festplatte gespeichert.

Da noch zusätzlich die linke Seite der Z-CPHF-Gleichung nullter Ordnung, multipliziert mit  $\mathbf{V}^{\mathcal{E}_2\dagger}$ , eingeht, wird diese Matrix im Dipolmomentprogramm gespeichert und hier wieder eingelesen.

Die beiden Terme, in die die Lösungen der Z-CPL-Gleichung nullter und erster Ordnung eingehen, werden in der CPL-Routine erzeugt. Diese Routine wurde so erweitert, dass zuerst die Matrix  $\mathcal{C}^{\mathcal{E}^2}$  gebildet und mit dem Vektor  $\bar{\mathbf{z}}$  multipliziert wird. Das Ergebnis wird zu der linken Seite des linearen Gleichungssystems addiert und damit wird die Lösung  $\bar{\mathbf{z}}^{\mathcal{E}^2}$  der Z-CPL-Gleichung erster Ordnung bestimmt. In der ursprünglichen CPL-Routine wurde direkt die Matrixmultiplikation  $\mathcal{B}^\dagger \bar{\mathbf{z}}$  nach Gleichung (4.73) gebildet und zu der Matrix mit der linken Seite der Z-CPHF-Gleichung addiert. Die Routine wurde dahingehend erweitert, dass im Fall der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung die Terme  $\mathcal{B}^{\mathcal{E}^2 \dagger} \bar{\mathbf{z}}$  und die Terme  $\mathcal{B}^\dagger \bar{\mathbf{z}}^{\mathcal{E}^2}$  addiert werden.

Die restlichen Terme der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung sind gleich denen im kanonischen Fall.

Nachdem die linken Seiten der Z-CPHF-Gleichung erster Ordnung für alle drei Raumrichtungen bestimmt wurden, wird das CPHF-Programm aufgerufen, das die Z-Vektoren erster Ordnung zurückliefert. Damit lässt sich dann nach Gleichung (4.81) und (4.82) die relaxierte Dichtematrix erster Ordnung bestimmen.

Die Polarisierbarkeiten werden dann wie im kanonischen Fall berechnet.

Das Programm hat folgende Einschränkungen: Die lokale Rechnung kann nur ohne das Ausnutzen der Molekülsymmetrie durchgeführt werden, da die CPL-Routine nur Störungen erlaubt, deren Symmetrie der totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung entspricht. Da bei lokalen Rechnungen nur im Fall von ebenen Molekülen die Spiegelsymmetrie an der Molekülebene ausgenutzt werden kann, stellt das keine allzu große Einschränkung dar. Außerdem erlaubt das Programm kein Einfrieren der Rumpfelektronen, so dass keine *frozen-core*-Rechnungen möglich sind. Die *all-electron*-Rechnungen, bei denen auch die Rumpfelektronen korreliert werden, werden im weiteren durch den Zusatz *ae*- gekennzeichnet, z.B. *ae*-MP2. Die Rechnungen ohne Zusatz sind immer als *frozen-core*-Rechnungen zu verstehen. In manchen Fällen werden die *frozen-core*-Rechnungen durch den Zusatz *fc*- gekennzeichnet, um den Unterschied hervorzuheben.

## 5.2 Der Vergleich mit numerischen Ableitungen

Um das neue Programm zu testen, wurden die Ergebnisse mit numerischen Ableitungen verglichen. Die numerischen Ableitungen wurden als finite Differenzen nach der Drei- und Fünfpunkteformel berechnet. Es wurden dazu die *ae*-MP2-Energien in der Gegenwart von 5 verschieden großen elektrischen Feldern  $\mathcal{E}_1$  je Koordinatenachse  $x_1$ , die äquidistant und symmetrisch zum Punkt  $\mathcal{E}_1 = 0$  angeordnet sind, berechnet. Die Schrittweite beträgt  $\Delta\mathcal{E}_1 = 0.001$  au. In die Dreipunkteformel (Gleichung (5.1)) und die Fünfpunkteformel (Gleichung (5.2)) der ersten Ableitung gehen die Energien am Punkt  $\mathcal{E}_1 = 0$  nicht ein, so dass die Dipolmomente anhand von zwei bzw. vier Stützstellen berechnet werden.

$$\mu_{x_1} = -\frac{1}{2\Delta\mathcal{E}_1} \left( -E(-\Delta\mathcal{E}_1) + E(\Delta\mathcal{E}_1) \right) \quad (5.1)$$

$$\mu_{x_1} = -\frac{1}{12\Delta\mathcal{E}_1} \left( E(-2\Delta\mathcal{E}_1) - 8E(-\Delta\mathcal{E}_1) + 8E(\Delta\mathcal{E}_1) - E(2\Delta\mathcal{E}_1) \right) \quad (5.2)$$

Nach der Dreipunkteformel (Gleichung (5.3)) und der Fünfpunkteformel (Gleichung (5.4)) der zweiten Ableitung werden die Polarisierbarkeiten aus drei bzw. fünf Stützstellen bestimmt.

$$\alpha_{x_1x_1} = -\frac{1}{\Delta\mathcal{E}_1^2} \left( E(-\Delta\mathcal{E}_1) - 2E(0) + E(\Delta\mathcal{E}_1) \right) \quad (5.3)$$

$$\alpha_{x_1x_1} = -\frac{1}{24\Delta\mathcal{E}_1^2} \left( -2E(-2\Delta\mathcal{E}_1) + 32E(-\Delta\mathcal{E}_1) - 60E(0) + 32E(\Delta\mathcal{E}_1) - 2E(2\Delta\mathcal{E}_1) \right) \quad (5.4)$$

In die numerischen Ableitungen gehen zwei verschiedene Fehler ein: Die Fehler durch die Polynomentwicklung und die numerischen Fehler, die aus der begrenzten Genauigkeit der Energierechnungen herrühren.

Die numerischen Fehler der ersten Ableitung sind in der Größenordnung von  $\Delta E/\Delta\mathcal{E}_1$  und die der zweiten Ableitung in der Größenordnung  $\Delta E/\Delta\mathcal{E}_1^2$ . Das Konvergenzkriterium der Rechnungen war, dass die MP2-Energie sich um weniger als  $\Delta E = 10^{-10}$  au ändert. Mit  $\Delta\mathcal{E}_1 = 0.001$  ist damit der numerische Fehler der Dipolmomente  $\Delta\mu \approx 10^{-7}$  au und der der Polarisierbarkeiten  $\Delta\alpha \approx 10^{-4}$  au.

Auf der anderen Seite sollten die Stützstellen sehr nahe am Punkt der Ableitung liegen, damit die Polynomentwicklung an diesem Punkt möglichst gut der eigentlichen Funktion, die abgeleitet wird, entspricht. Der Wert von  $\Delta\mathcal{E}_1$  entspricht einem Kompromiss, so dass keiner der beiden Fehler zu groß wird und das Ergebnis verfälscht. Die Schrittweite  $\Delta\mathcal{E}_1 = 0.001$  hat sich als bester Kompromiss herausgestellt.

Die Polynomentwicklung an sich wird immer besser, je mehr Stützstellen eingehen, da dadurch die Ordnung des Polynoms erhöht werden kann. Bei festem  $\Delta\mathcal{E}_1$  wird dadurch aber der Abstand der äußeren Stützstellen zum Punkt der Ableitung immer größer, wenn die Anzahl der Stützstellen erhöht wird. Dadurch wird die Polynomentwicklung ab einer bestimmten Anzahl wieder ungenauer.

	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\mu_z$
<b>H<sub>2</sub>O</b>				
analytisch	10.002049	9.222487	9.535782	0.733093
numerisch (3 P.)	10.002102	9.222627	9.535874	0.733091
numerisch (5 P.)	10.002050	9.222492	9.535784	0.733093
<b>CO</b>				
analytisch	11.951920	11.951920	15.851236	0.098075
numerisch (3 P.)	11.952018	11.952010	15.851374	0.098080
numerisch (5 P.)	11.951933	11.951922	15.851248	0.098075
<b>CO<sub>2</sub></b>				
analytisch	12.889848	12.889848	27.940477	
numerisch (3 P.)	12.889910	12.889912	27.940558	
numerisch (5 P.)	12.889848	12.889850	27.940479	

**Tabelle 5.1:** Vergleich der analytischen Ableitungen der kanonischen *ae*-MP2-Energie mit den numerischen (in au).

In Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2 werden die numerischen Ableitungen nach der Drei- und Fünfpunkteformel und die analytischen Ableitungen miteinander verglichen. Bei den kanonischen und lokalen *ae*-MP2-Rechnungen wurden alle Elektronen korreliert und es wurde der um diffuse Funktionen erweiterte korrelationskonsistente *aug-cc-pCVTZ*-Basissatz von Dunning [86] verwendet. Das Konvergenzkriterium der Rechnungen war  $\Delta E < 10^{-12}$  au. Die Molekülgeometrien wurden mittels MP2-Rechnungen mit *aug-cc-pVTZ*-Basissatz [86] optimiert.

	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\mu_z$
<b>H<sub>2</sub>O</b>				
analytisch	9.929920	9.165254	9.503791	0.734836
numerisch (3 P.)	9.929979	9.165387	9.503879	0.734834
numerisch (5 P.)	9.929920	9.165254	9.503791	0.734836
<b>CO</b>				
analytisch	11.952480	11.952480	15.851794	0.098089
numerisch (3 P.)	11.952570	11.952572	15.851928	0.098094
numerisch (5 P.)	11.952483	11.952485	15.851801	0.098089
<b>CO<sub>2</sub></b>				
analytisch	12.880635	12.880635	27.921812	
numerisch (3 P.)	12.880696	12.880681	27.921871	
numerisch (5 P.)	12.880635	12.880615	27.921795	

**Tabelle 5.2:** Vergleich der analytischen Ableitungen der lokalen *ae*-MP2-Energie mit den numerischen (in au).

Die lokalen MP2-Rechnungen für ein Molekül mit den verschiedenen Feldern  $\mathcal{E}_1$  wurden alle mit denselben Domänen durchgeführt. Die Domänen wurden jeweils in der Rechnung mit  $\mathcal{E}_1 = 0$  bestimmt und für die übrigen Rechnungen festgehalten.

Die HF-Rechnungen und die MP2-Rechnungen wurden mit demselben Konvergenzkriterium durchgeführt. Da die MP2-Rechnung von der Hartree-Fock-Wellenfunktion und damit von der Konvergenz der HF-Rechnung abhängig ist, ist die Unsicherheit  $\Delta E_{\text{MP2}}$  der MP2-Energie etwas größer als das Konvergenzkriterium. Im lokalen Fall ist die MP2-Energie zusätzlich noch von der Lokalisierung abhängig, wodurch sich in der MP2-Energie eine etwas größere numerische Unsicherheit ergibt als im kanonischen Fall.

Sollen berechnete Dipolmomente und Polarisierbarkeiten mit experimentellen Werten oder mit Werten aus Rechnungen anderer Methoden verglichen werden, ist die numerische Genauigkeit sicher ausreichend. In diesem Abschnitt sollen aber anhand der numerischen Ableitungen die Ergebnisse des Programms für die Polarisierbarkeiten überprüft werden und deshalb wird ein besonderes Augenmerk auf die numerische Genauigkeit gerichtet.

Die numerischen Ableitungen nach der Fünfpunkteformel zeigen kleinere Abweichun-

gen zur analytischen Ableitung als die numerischen Ableitungen nach der Dreipunkteformel. Demnach sollte die numerische Ableitung nach der Fünfpunkteformel genauer sein.

Im Fall der Dipolmomente stimmt die analytische Ableitung bis auf sechs Nachkommastellen mit der numerischen Ableitung nach der Fünfpunkteformel überein.

Vergleicht man die Polarisierbarkeiten von  $\text{H}_2\text{O}$ , die mit analytischen Ableitungen berechnet wurden mit denen, die mit der Fünfpunkteformel bestimmt wurden, kann man eine sehr gute Übereinstimmung erkennen. Die größte Abweichung beträgt  $5 \cdot 10^{-6}$  au und ist damit deutlich kleiner als der erwartete numerische Fehler. Bei CO und  $\text{CO}_2$  weicht die analytische zweite Ableitung in allen Fällen weniger als  $10^{-4}$  au von der numerischen ab. Hier fällt auf, dass die Werte von  $\alpha_{xx}$  und  $\alpha_{yy}$  aus den numerischen Ableitungen mit der Fünfpunkteformel, die aufgrund der Symmetrie von CO und  $\text{CO}_2$  gleich sein müssen, in der gleichen Größenordnung voneinander abweichen.

Innerhalb der numerischen Genauigkeit wird damit bestätigt, dass das neue Programm für die analytischen Ableitungen richtige Ergebnisse liefert.

## 5.3 Dipolmomente und Polarisierbarkeiten aus kanonischen und lokalen Rechnungen

### 5.3.1 Allgemeines

Werner und Meyer haben bereits 1976 anhand von CEPA-Rechnungen (*coupled-electron pair approximation*) gezeigt, dass die Polarisierbarkeiten von Atomen [87] und kleinen Molekülen [88] mit einer Genauigkeit von 1–2 % berechnet werden können. Um diese Genauigkeit zu erreichen, ist die Qualität des Basissatzes von großer Bedeutung, wobei diffuse Basisfunktionen besonders wichtig sind, um die Polarisierungseffekte richtig zu beschreiben. Auf der anderen Seite sind die Korrelationseffekte sehr wichtig, deren Einfluss auf die Polarisierbarkeiten kleiner Moleküle zwischen 3–12 % liegt [88].

Eine neuere Studie von Larsen *et al.* [89] vergleicht die Hierarchie der *coupled-cluster*-Methoden (CCS-CC2-CCSD-CC3-CCSDT) mit FCI-Berechnungen von statischen und frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten. In dieser Reihe liefert erst die CCSD-Methode

verlässliche Ergebnisse, die im Mittel wenige Prozent von den FCI-Werten abweichen. Verwendet man die CC3-Methode, betragen die Fehler nur noch 0.1–0.2 %. In [89] sind auch statische Polarisierbarkeiten, die mit MP2 und CCSD(T) berechnet wurden, aufgeführt. In Abschnitt 5.3.2 wird der Vergleich von MP2 und CCSD mit CCSD(T) anhand von einigen Molekülen diskutiert und mit diesen Ergebnissen verglichen.

Der Einfluss der lokalen Näherungen auf elektrische Dipolmomente und statische Polarisierbarkeiten wurde anhand eines Testsatzes von 43 Molekülen untersucht. Die Strukturen der Moleküle wurden mit Hilfe von MP2-Geometrieoptimierungen mit dem *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz [90] bestimmt. Der *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz entspricht dem *aug-cc-pVTZ*-Basissatz [86, 91], der um eine harte *d*-Funktion für die Elemente der 3. Periode erweitert wurde. Die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten wurden aus den analytischen ersten und zweiten Ableitungen der *ae*-MP2-Energie bestimmt. Für die *ae*-MP2-Rechnungen mit dem neu erstellten Programm wurde der *aug-cc-pCVTZ*-Basissatz [86, 92] verwendet. Dieser Basissatz enthält Basisfunktionen mit großen Exponenten, die benötigt werden, um die Rumpforbitale richtig zu beschreiben. Verwendet man den *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz, der nur für die Korrelation der Valenzelektronen optimiert ist, sind BSSE-Fehler zu erwarten.

Damit die lokalen Methoden sinnvoll zur Berechnung von Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten eingesetzt werden können, sollten die Abweichungen durch die lokalen Näherungen deutlich kleiner sein als die durch die Wahl von Basissatz und Methode bedingten Abweichungen der kanonischen Ergebnisse von den experimentellen Werten. Deshalb werden zuerst die kanonischen MP2-Dipolmomente und Polarisierbarkeiten mit experimentellen Werten verglichen. Die experimentellen Werte der Dipolmomente wurden dem *Handbook of Chemistry and Physics* [93] entnommen. In diesem Tabellenwerk sind experimentelle Werte aus verschiedenen anderen Quellen zusammengefasst. Die Unsicherheiten in den Dipolmomenten sind mit 1–2 % in den meisten Fällen und mit maximal 5 % in wenigen Fällen nicht sehr groß.

Die experimentellen Werte der Polarisierbarkeiten wurden ebenfalls dem *Handbook of Chemistry and Physics* [93] entnommen und mit denen in der Sammlung von Miller [94] verglichen. In den meisten Fällen sind in beiden Werken dieselben Werte für ein Molekül aufgeführt, die dann auch aus der selben Quelle entnommen wurden. Bei unterschiedlichen Werten wurde der von Miller verwendet. Für die Werte der Polarisierbarkeiten sind in beiden Quellen keine Fehlergrenzen angegeben, so dass die

Fehler nur nach allgemeinen Tendenzen abgeschätzt werden können. In [95] sind die Polarisierbarkeiten einige weniger Moleküle zusammen mit Fehlerklassen angegeben. Bei den meisten Molekülen ist die Unsicherheit der Polarisierbarkeiten in der Fehlerklasse von 3–10 %. Bei einigen Molekülen ist die Polarisierbarkeit in einer kleineren Fehlerklasse, bei einigen ist sie in der Fehlerklasse von 10–30 %.

Die experimentellen Werte der Polarisierbarkeiten von CH<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub> wurden der Studie von Werner und Meyer [88] entnommen.

Beim Vergleich der MP2-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten mit den experimentellen Werten in Abschnitt 5.3.4 fällt auf, dass einige Werte eine sehr große Abweichung aufweisen. Deshalb wurden für einige Moleküle Dipolmomente und Polarisierbarkeiten mit CCSD(T)-Rechnungen bestimmt und mit den MP2-Ergebnissen verglichen. Diese Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt beschrieben, um danach auf der Grundlage dieser Erkenntnisse die Abweichung der MP2-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten von den experimentellen Werten zu diskutieren.

Bei dem Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  handelt es sich, wie bereits erwähnt, um einen Vektor und bei der Polarisierbarkeit  $\boldsymbol{\alpha}$  um einen Tensor. Die experimentellen Werte beziehen sich auf die Länge des Dipolmoments, also den Betrag des Vektors  $\boldsymbol{\mu}$ . Die experimentellen Polarisierbarkeiten sind mittlere Polarisierbarkeiten, die einem Drittel der Spur der Matrix  $\boldsymbol{\alpha}$  entsprechen. Im folgenden wird der Betrag von  $\boldsymbol{\mu}$  mit  $\mu$  bezeichnet, die mittleren Polarisierbarkeiten mit  $\alpha$ . In den meisten Fällen werden die Vergleiche zwischen verschiedenen Rechnungen wie der Vergleich mit experimentellen Daten anhand von  $\mu$  und  $\alpha$  vorgenommen. In manchen Fällen werden auch die einzelnen Komponenten verglichen, die dann mit  $\mu_x, \mu_y, \mu_z, \alpha_{xx}, \alpha_{xy}$  usw. bezeichnet werden.

Die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten werden in diesem Kapitel in atomaren Einheiten angegeben. Die experimentellen Dipolmomente wurden dazu mit dem Faktor 2.54158 D/au umgerechnet, die experimentellen Polarisierbarkeiten mit dem Faktor 0.148184 Å<sup>3</sup>/au.

### 5.3.2 Der Vergleich von MP2, CCSD und CCSD(T) mit experimentellen Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten

Die Dipolmomente, die in diesem Abschnitt diskutiert werden, wurden aus numerischen Ableitungen bestimmt. Es wurde die Fünfpunkteformel (Gleichung (5.2) und (5.4)) mit der Schrittweite  $\Delta\mathcal{E}_1 = 0.001$  au und denselben Konvergenzkriterien, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, verwendet. Falls nicht anders vermerkt, wurden alle Korrelationsrechnungen mit eingefrorenen Rumpfelektronen (*frozen core*), *aug-cc-pVTZ*-Basissatz und mit MP2/*aug-cc-pV(T+d)Z*-Geometrien durchgeführt.

Molekül	MP2				CCSD			
	$\Delta\mu$ au	$\Delta_{\text{rel}}\mu$ %	$\Delta\alpha$ au	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$ %	$\Delta\mu$ au	$\Delta_{\text{rel}}\mu$ %	$\Delta\alpha$ au	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$ %
H <sub>2</sub> O	0.005	0.7	0.12	1.2	0.009	1.2	-0.20	-2.1
NH <sub>3</sub>	0.006	1.0	0.15	1.1	0.008	1.3	-0.25	-1.8
CH <sub>4</sub> <sup>a</sup>	—	—	0.10	0.6	—	—	-0.13	-0.8
CO	0.064	176.4	0.09	0.7	-0.024	-65.7	-0.13	-1.0
CO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	—	—	0.33	1.9	—	—	-0.23	-1.3
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	-0.003	-0.6	0.23	0.6	-0.013	-2.4	-0.31	-0.8
CH <sub>3</sub> COOH	-0.018	-2.7	0.23	0.7	0.017	2.6	-0.61	-1.8
HCOOCH <sub>3</sub>	-0.005	-0.7	0.20	0.6	0.005	0.7	-0.60	-1.8

<sup>a</sup>Dieses Molekül besitzt aus Symmetriegründen kein Dipolmoment.

**Tabelle 5.3:** Abweichungen der MP2- und CCSD-Rechnungen von den CCSD(T)-Rechnungen.

In Tabelle 5.3 sind die Abweichungen der MP2- und CCSD-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten von den CCSD(T)-Werten aufgelistet. Sieht man von den Werten des CO-Moleküls ab, sind die relativen Abweichungen der MP2-Polarisierbarkeiten 0.6–1.9 %. Die relativen Abweichungen der CCSD-Polarisierbarkeiten sind mit 0.8–2.1 % etwas größer.

In der Arbeit von Larsen *et al.* [89] wird gezeigt, dass die mit CCSD(T) berechneten Polarisierbarkeiten nur noch 0.1–0.2 % von den FCI-Werten abweichen. Die Abweichungen der MP2- und CCSD-Rechnungen in [89] sind in derselben Größenordnung

wie die Abweichungen, die bei den Molekülen in dieser Arbeit gefunden wurden, wobei in [89] auch die Abweichungen der CCSD-Werte meistens etwas größer sind.

Die relativen Abweichungen der Dipolmomente sind in der gleichen Größenordnung wie die der Polarisierbarkeiten bis auf eine Ausnahme, dem CO. Das experimentell bestimmte Dipolmoment des CO-Moleküls ist mit 0.0432 au sehr klein, so dass die relativen Abweichungen schon bei kleinen absoluten Abweichungen sehr groß werden. Die absoluten Abweichungen der MP2- und CCSD-Dipolmomente von den CCSD(T)-Werten sind jedoch auch größer als bei den anderen Molekülen. Vor allem ist die Abweichung des MP2-Wertes im Vergleich zu den meisten übrigen Molekülen ca. zehnmal so groß. Das deutet darauf hin, dass die Hartree-Fock-Wellenfunktion das CO-Molekül sehr schlecht beschreibt und der Korrelationseffekt sehr groß ist. Der störungstheoretische Ansatz, der der MP2-Methode zugrundeliegt, ist eine gute Näherung, wenn die ungestörte Referenz das System schon gut beschreibt. Das HF-Dipolmoment von CO ist  $-0.634$  au und hat damit das falsche Vorzeichen, was ebenfalls auf die schlechte Hartree-Fock-Näherung der Wellenfunktion des CO-Moleküls hinweist. Die große Abweichung des CCSD-Wertes ist ein weiteres Indiz dafür, dass der Korrelationsbeitrag im Fall von CO sehr genau beschrieben werden muss, um genaue Werte für das Dipolmoment zu erhalten.

Molekül	MP2		CCSD		CCSD(T)	
	$\Delta\mu$	$\Delta_{\text{rel}}\mu$	$\Delta\mu$	$\Delta_{\text{rel}}\mu$	$\Delta\mu$	$\Delta_{\text{rel}}\mu$
	au	%	au	%	au	%
H <sub>2</sub> O	0.002	0.3	0.006	0.8	-0.003	-0.5
NH <sub>3</sub>	0.019	3.2	0.021	3.6	0.013	2.2
CO	0.057	131.1	-0.031	-71.3	-0.007	-16.4
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	-0.015	-2.6	0.002	0.3	-0.012	-2.1
CH <sub>3</sub> COOH	-0.032	-4.7	0.003	0.4	-0.014	-2.1
HCOOCH <sub>3</sub>	0.015	2.2	0.025	3.6	0.020	2.9

**Tabelle 5.4:** Abweichungen der berechneten Dipolmomente von den experimentellen Werten.

In Tabelle 5.4 sind die Abweichungen der berechneten Dipolmomente von den experimentellen Werten aufgeführt. Das Dipolmoment von H<sub>2</sub>O wird durch alle drei Rechnungen gut wiedergegeben. Bei CO ist auch die relative Abweichung der CCSD(T)-Rechnung auffallend hoch, was wieder durch den sehr kleinen experimentellen Wert

bedingt ist. Die absolute Abweichung dagegen ist kleiner als bei den meisten anderen Molekülen. Dagegen sind die Abweichungen der MP2- und CCSD-Rechnungen vom experimentellen Wert des CO-Moleküls deutlich größer, wie auch schon beim Vergleich mit den CCSD(T)-Werten im vorherigen Absatz diskutiert wurde. Die experimentell ermittelten Dipolmomente von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{HCOOCH}_3$  weisen selbst eine Unsicherheit von ca. 2 % auf, so dass die Abweichungen der CCSD(T)-Werte dieser Moleküle davon nicht genauer beurteilt werden können. Der Fehler des experimentell bestimmten Dipolmoments von  $\text{NH}_3$  ist kleiner als 0.2 %. Daher ist die Abweichung des CCSD(T)-Werts von 2.2 % auf eine unzureichende Beschreibung des Moleküls durch die Methode zurückzuführen. Die Abweichungen der anderen Rechnungen entsprechen dem, was man im Hinblick auf Tabelle 5.3 erwartet. In einigen Fällen ist die Abweichung der CCSD- oder MP2-Rechnung vom experimentellen Wert kleiner als die des CCSD(T)-Wertes, was auf eine günstige Fehlerkompensation zurückzuführen ist.

In Tabelle 5.5 werden die berechneten Polarisierbarkeiten mit den experimentellen Daten verglichen. Auffällig sind die großen Abweichungen der CCSD(T)-Werte von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ . Die große Abweichung bei  $\text{CH}_4$  und auch die Abweichung von 3 % der CCSD(T)-Rechnung von  $\text{H}_2\text{O}$  lassen sich durch Berücksichtigung der Effekte durch die Nullpunktsschwingung verbessern, wie weiter unten gezeigt wird. Der Grund für die große Abweichung im Fall von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  kann nicht so leicht gefunden werden. Da in [93] keine Fehlergrenzen für die Polarisierbarkeiten angegeben sind, kann die Qualität des experimentellen Wertes nicht beurteilt werden und es ist unklar, woher der Fehler rührt.

Um die Effekte des Basissatzes zu untersuchen, wurden weitere CCSD(T)-Rechnungen mit dem *aug-cc-pVQZ*-Basissatz für  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluss der Molekülstruktur, die der Berechnung der Dipolmomente und Polarisierbarkeiten zugrunde gelegt wird, untersucht. Dazu wurden die Geometrien dieser fünf Moleküle mit CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*-Rechnungen sowie mit *ae-CCSD(T)/cc-pCVQZ*-Rechnungen optimiert. Mit den CCSD(T)-Geometrien wurden dann Dipolmomente und Polarisierbarkeiten mit CCSD(T)/*aug-cc-pVQZ* bestimmt. Auf der Basis der *ae-CCSD(T)*-Geometrien sowie der experimentell bestimmten Energien wurden *ae-CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ*-Rechnungen durchgeführt. Durch diese Rechnungen kann der Einfluss der Korrelation der Rumpfelektronen auf die berechneten Dipolmomente und Polarisierbarkeiten abgeschätzt werden. Werner und

Molekül	MP2		CCSD		CCSD(T)	
	$\Delta\alpha$	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$	$\Delta\alpha$	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$	$\Delta\alpha$	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$
	au	%	au	%	au	%
H <sub>2</sub> O	-0.18	-1.8	-0.49	-5.0	-0.30	-3.0
NH <sub>3</sub>	0.02	0.1	-0.38	-2.7	-0.14	-1.0
CH <sub>4</sub>	-0.78	-4.5	-1.01	-5.9	-0.88	-5.1
CO	0.20	1.6	-0.02	-0.1	0.12	0.9
CO <sub>2</sub>	0.05	0.3	-0.51	-2.9	-0.28	-1.6
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	-2.89	-6.7	-3.43	-7.9	-3.12	-7.2
CH <sub>3</sub> COOH	-0.28	-0.8	-1.11	-3.2	-0.50	-1.5
HCOOCH <sub>3</sub>	-0.06	-0.2	-0.85	-2.5	-0.26	-0.8

**Tabelle 5.5:** Abweichungen der berechneten Polarisierbarkeiten von den experimentellen Werten.

Meyer [88] haben festgestellt, dass der Effekt der Schwingungsmittelung (*vibrational averaging*) durch die Nullpunktsschwingung (*zero point vibration*, ZPV) berücksichtigt werden muss, um bei der Berechnung der Dipolmomente und Polarisierbarkeiten eine Genauigkeit von 1–2 % zu erreichen. In [88] wurden diese Effekte, die im weiteren ZPV-Korrektur genannt werden, mittels Hartree-Fock-Rechnungen bestimmt. Die ZPV-Korrekturen für H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> wurden aus [88] entnommen<sup>1</sup> und zu den Werten, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden, addiert. Die ZPV-Korrektur für CO ist sehr klein und wurde deshalb in [88] nicht explizit bestimmt und CO<sub>2</sub> wurde in dieser Arbeit nicht untersucht.

Die Ergebnisse für die Dipolmomente sind in Tabelle 5.6 angegeben. Die unterschiedlichen relativen Fehler bei gleichem absolutem Fehler, die bei H<sub>2</sub>O und bei NH<sub>3</sub> auftreten, folgen daraus, dass die relativen Fehler aus den genauen absoluten Fehlern mit mehr Stellen, als in der Tabelle angegeben, berechnet wurden.

Bei H<sub>2</sub>O liefern alle Rechnungen sehr genaue Werte. Die ZPV-korrigierte *ae*-CCSD(T)-Rechnung mit der experimentellen Struktur gibt das experimentelle Dipolmoment genau wieder. Bei den Rechnungen mit den berechneten Geometrien und den QZ-Basissätzen kompensieren sich die Fehler durch das Vernachlässigen der ZPV-Korrektur

<sup>1</sup>Die ZPV-Korrekturen sind:  $\Delta\mu_{\text{ZPV}} = 0.003$  au,  $\Delta\alpha_{\text{ZPV}} = 0.18$  au (H<sub>2</sub>O);  $\Delta\mu_{\text{ZPV}} = -0.015$  au,  $\Delta\alpha_{\text{ZPV}} = 0.26$  au (NH<sub>3</sub>);  $\Delta\alpha_{\text{ZPV}} = 0.69$  au (CH<sub>4</sub>).

und der, die aus der ungenaueren Molekülstruktur folgt.

Rechnung	Geometrie- Optimierung	H <sub>2</sub> O		NH <sub>3</sub>		CO	
		$\Delta\mu$	$\Delta_{\text{rel}}\mu$	$\Delta\mu$	$\Delta_{\text{rel}}\mu$	$\Delta\mu$	$\Delta_{\text{rel}}\mu$
		au	%	au	%	au	%
<i>fc</i> -CCSD(T) <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>	-0.003	-0.5	0.013	2.2	-0.007	-16.4
<i>fc</i> -CCSD(T) <sup>b</sup>	MP2 <sup>a</sup>	0.000	0.0	0.016	2.8	-0.011	-25.0
<i>fc</i> -CCSD(T) <sup>b</sup>	<i>fc</i> -CCSD(T) <sup>a</sup>	0.000	0.0	0.022	3.8	-0.007	-16.3
<i>ae</i> -CCSD(T) <sup>c</sup>	<i>ae</i> -CCSD(T) <sup>d</sup>	0.001	0.1	0.026	4.5	0.003	7.7
<i>ae</i> -CCSD(T) <sup>c</sup>	exp. Struktur	-0.003	-0.4	0.020	3.5	0.003	7.4
<i>ae</i> -CCSD(T) <sup>c,e</sup>	exp. Struktur	0.000	0.0	0.005	0.9	—	—

<sup>a</sup> *aug-cc-pVTZ*-Basissatz

<sup>b</sup> *aug-cc-pVQZ*-Basissatz

<sup>c</sup> *aug-cc-pCVQZ*-Basissatz

<sup>d</sup> *cc-pCVQZ*-Basissatz

<sup>e</sup> Die ZPV-Korrekturen aus [88] wurden addiert.

**Tabelle 5.6:** Abweichungen der mit CCSD(T) berechneten Dipolmomente von den experimentellen Werten.

Im Fall von NH<sub>3</sub> ist das Dipolmoment stärker vom verwendeten Basissatz und von der Molekülgeometrie abhängig. Außerdem ist die ZPV-Korrektur des Dipolmoments von NH<sub>3</sub> fünfmal so groß im Vergleich zu der von H<sub>2</sub>O und überwiegt die Unterschiede, die aus den verschiedenen Basissätzen und Molekülgeometrien folgen. Die Dipolmomente aus allen Rechnungen sind deshalb ohne die ZPV-Korrektur deutlich zu groß. Der Fehler der Rechnung mit der experimentellen Struktur unter Berücksichtigung der ZPV-Korrektur beträgt dann nur noch 0.9 %.

Betrachtet man die absoluten Fehler, ist die Abhängigkeit des berechneten Dipolmoments des CO-Moleküls vom Basissatz etwa gleich wie die des NH<sub>3</sub>-Moleküls, und die verschiedenen Molekülgeometrien haben einen etwas größeren Einfluss. Die absoluten Fehler der Rechnungen mit *ae*-CCSD(T)-Geometrie und experimentellem Bindungsabstand sind kleiner als der Fehler der besten Rechnung von NH<sub>3</sub>. Durch das kleine Dipolmoment von CO sind die relativen Fehler im Vergleich dazu sehr groß.

In Tabelle 5.7 sind die Werte der Polarisierbarkeiten, die auf die gleiche Weise berechnet wurden, angegeben. Im Fall der Polarisierbarkeiten sind für H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> die ZPV-Korrekturen wichtig und betragen 2–3 %. Werden diese Korrekturen

berücksichtigt, so sind die relativen Fehler in den Polarisierbarkeiten der *ae*-CCSD(T)-Rechnungen mit experimentellen Strukturen für die drei Moleküle 0.7–1.2 %. Der Einfluss des Basissatzes, der Rumpfkorrelation und der Geometrieoptimierung ist nicht so groß. Die Abweichung der anderen Rechnungen von der *ae*-CCSD(T)-Rechnung mit experimenteller Struktur, jeweils ohne ZPV-Korrektur, ist maximal 0.5 %

Bei CO ist der Fehler der *ae*-CCSD(T)-Rechnung mit der experimentellen Struktur auch ohne ZPV-Korrektur sehr klein. Die Abweichung der verschiedenen Rechnungen untereinander ist maximal 1 %.

Bei CO<sub>2</sub> wird der Fehler der Rechnung immer größer, je besser die Rechnung wird, konvergiert aber zu einer größeren Abweichung. Der Fehler von ca. 3 % der besten Rechnung liegt in der Größenordnung der ZPV-Korrektur, die aber für CO<sub>2</sub> nicht vorliegt.

Da in dieser Arbeit der Vergleich der lokalen Methoden mit den kanonischen im Vordergrund steht, soll nicht versucht werden, die experimentellen Daten der anderen Molekülen möglichst gut zu reproduzieren. In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten mit CCSD(T)-Rechnungen gut reproduziert werden können, wenn die ZPV-Korrektur berücksichtigt wird. Die ZPV-Korrektur beträgt, wie schon in [88] festgestellt, wenige Prozent. Die Abweichungen der mit MP2 und CCSD berechneten Dipolmomente und Polarisierbarkeiten weichen mit Ausnahme des CO-Moleküls bis zu fast 3 % von den CCSD(T)-Werten ab. Bei den MP2- und CCSD-Rechnungen ohne ZPV-Korrektur können sich diese Fehler teilweise kompensieren, so dass die Werte weniger als die CCSD(T)-Werte ohne ZPV-Korrektur von den experimentellen Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten abweichen. Im ungünstigsten Fall addieren sich die beiden Fehler und deshalb muss man bei den MP2- und CCSD-Rechnungen ohne ZPV-Korrektur von einer Unsicherheit von mindestens 6 % ausgehen.

Rechnung	Geometrie- Optimierung	H <sub>2</sub> O		NH <sub>3</sub>		CH <sub>4</sub>		CO		CO <sub>2</sub>	
		$\Delta\alpha$	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$	$\Delta\alpha$	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$	$\Delta\alpha$	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$	$\Delta\alpha$	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$	$\Delta\alpha$	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$
		au	%	au	%	au	%	au	%	au	%
<i>fc</i> -CCSD(T) <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>	-0.30	-3.0	-0.14	-1.0	-0.88	-5.1	0.12	0.9	-0.28	-1.6
<i>fc</i> -CCSD(T) <sup>b</sup>	MP2 <sup>a</sup>	-0.23	-2.3	-0.12	-0.8	-0.90	-5.2	0.11	0.8	-0.23	-1.3
<i>fc</i> -CCSD(T) <sup>b</sup>	<i>fc</i> -CCSD(T) <sup>a</sup>	-0.22	-2.3	-0.07	-0.5	-0.79	-4.6	0.08	0.6	-0.31	-1.8
<i>ae</i> -CCSD(T) <sup>c</sup>	<i>ae</i> -CCSD(T) <sup>d</sup>	-0.31	-3.1	-0.19	-1.3	-0.92	-5.3	-0.04	-0.3	-0.51	-2.9
<i>ae</i> -CCSD(T) <sup>c</sup>	exp. Struktur	-0.27	-2.8	-0.16	-1.1	-0.90	-5.2	-0.01	-0.1	-0.46	-2.6
<i>ae</i> -CCSD(T) <sup>c,e</sup>	exp. Struktur	-0.09	-0.9	0.10	0.7	-0.21	-1.2	—	—	—	—

<sup>a</sup> *aug-cc-pVTZ*-Basissatz

<sup>b</sup> *aug-cc-pVQZ*-Basissatz

<sup>c</sup> *aug-cc-pCVQZ*-Basissatz

<sup>d</sup> *cc-pCVQZ*-Basissatz

<sup>e</sup>Die ZPV-Korrekturen aus [88] wurden addiert.

**Tabelle 5.7:** Abweichungen der mit CCSD(T) berechneten Polarisierbarkeiten von den experimentellen Werten.

### 5.3.3 Der Vergleich der MP2-Rechnungen mit experimentellen Werten

In Tabelle 5.8 sind die experimentell ermittelten Dipolmomente und Polarisierbarkeiten sowie die absoluten Abweichungen  $\Delta\mu$ ,  $\Delta\alpha$  und relativen Abweichungen  $\Delta_{\text{rel}}\mu$ ,  $\Delta_{\text{rel}}\alpha$  der berechneten kanonischen *ae*-MP2-Werte davon aufgeführt. Am Ende der Tabelle ist jeweils für die absoluten und relativen Abweichungen der maximale, minimale und mittlere Fehlerbetrag  $\Delta_{\text{max}}$ ,  $\Delta_{\text{min}}$  und  $\Delta_{\text{mittel}}$  sowie die Standardabweichung  $\sigma$  der Beträge angeführt.

**Tabelle 5.8:** Experimentelle Dipolmomente und Polarisierbarkeiten und die absoluten und relativen Abweichungen der *ae*-MP2-Werte mit *aug-cc-pCVTZ*-Basissatz davon.

Molekül		$\mu_{\text{exp}}$ au	$\Delta\mu$ au	$\Delta_{\text{rel}}\mu$ %	$\alpha_{\text{exp}}$ au	$\Delta\alpha$ au	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$ %
1	H <sub>2</sub> O	0.730	0.003	0.5	9.79	-0.20	-2.0
2	H <sub>2</sub> S	0.385	0.016	4.1	25.51	-1.88	-7.4
3	NH <sub>3</sub>	0.579	0.020	3.5	14.17	-0.01	-0.1
4	CH <sub>4</sub>	—	—	—	17.28	-0.79	-4.6
5	CO	0.043	0.055	127.0	13.08	0.17	1.3
6	Cl <sub>2</sub>	—	—	—	31.11	-2.31	-7.4
7	HCN	1.175	0.015	1.3	17.48	-0.75	-4.3
8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	—	—	22.47	0.31	1.4
9	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—	—	28.69	-1.52	-5.3
10	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	30.17	-1.91	-6.3
11	HCHO	0.918	0.028	3.0	16.53	1.06	6.4
12	CH <sub>3</sub> OH	0.669	0.004	0.5	21.80	-0.77	-3.5
13	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0.515	0.020	3.9	27.06	-1.46	-5.4
14	CO <sub>2</sub>	—	—	—	17.88	0.03	0.2
15	CS <sub>2</sub>	—	—	—	58.98	-2.76	-4.7
16	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	0.744	0.027	3.6	29.90	-1.46	-4.9
17	COCl <sub>2</sub>	0.460	0.013	2.8	49.20	-5.21	-10.6
18	HCOOH	0.561	0.003	0.5	22.94	-0.44	-1.9
19	HCONH <sub>2</sub>	1.468	0.060	4.1	27.53	0.50	1.8

Tabelle 5.8: Fortsetzung

Molekül	$\mu_{\text{exp}}$ au	$\Delta\mu$ au	$\Delta_{\text{rel}}\mu$ %	$\alpha_{\text{exp}}$ au	$\Delta\alpha$ au	$\Delta_{\text{rel}}\alpha$ %	
20	H <sub>2</sub> C=C=O	0.560	-0.060	-10.7	29.69	-0.38	-1.3
21	CH <sub>3</sub> CHO	1.082	-0.016	-1.4	30.98	-1.14	-3.7
22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.661	0.029	4.4	34.48	-1.46	-4.2
23	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	0.571	-0.010	-1.8	43.26	-3.41	-7.9
24	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CN	1.542	-0.013	-0.8	54.32	-12.94	-23.8
25	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	1.361	0.008	0.6	49.74	-17.18	-34.5
26	CH <sub>3</sub> COOH	0.669	-0.032	-4.8	34.42	-0.32	-0.9
27	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	1.448	0.056	3.8	38.26	1.24	3.2
28	HCOOCH <sub>3</sub>	0.696	0.015	2.1	34.08	-0.09	-0.3
29	HCONHCH <sub>3</sub>	1.507	0.038	2.5	39.88	-0.25	-0.6
30	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	0.929	0.043	4.7	37.86	-0.47	-1.2
31	CH <sub>2</sub> =CHCH=CH <sub>2</sub>	—	—	—	58.31	-3.73	-6.4
32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	0.141	0.004	3.2	53.78	-1.85	-3.4
33	<i>t</i> -CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	—	—	—	57.29	-5.25	-9.2
34	Pyrazol	0.866	0.042	4.8	48.79	0.10	0.2
35	Pyridin	0.872	0.048	5.5	64.11	-0.47	-0.7
36	Benzol	—	—	—	69.64	-0.65	-0.9
37	Cyclohexen	0.131	0.006	4.7	72.21	-3.06	-4.2
38	Cyclohexan	—	—	—	73.35	-3.19	-4.4
39	Anilin	0.445	0.127	28.5	81.66	-0.75	-0.9
40	Benzochinon	—	—	—	97.85	-22.14	-22.6
41	Styrol	0.048	0.008	16.6	101.23	-3.16	-3.1
42	Ethylbenzol	0.232	-0.075	-32.4	95.83	-1.37	-1.4
43	Nitrobenzol	1.660	0.035	2.1	87.19	0.14	0.2
$\Delta_{\text{max}}^a$			0.127	32.0		22.14	34.5
$\Delta_{\text{min}}^a$			0.003	0.5		0.09	0.2
$\Delta_{\text{mittel}}^a$			0.029	5.4		2.59	5.5
$\sigma^a$			0.026	7.4		4.37	6.6

<sup>a</sup>Bei der Fehlerstatistik der Dipolmomente wurde CO nicht berücksichtigt.

Der sehr große relative Fehler des berechneten Dipolmomentes von CO wurde bereits in Abschnitt 5.3.2 diskutiert und bei der Fehlerstatistik in Tabelle 5.8 nicht berücksichtigt.

Die MP2-Dipolmomente weichen im Mittel um 5.4 % mit einer Standardabweichung von 7.4 % von den experimentellen Werten ab, die MP2-Polarisierbarkeiten um 5.5 % mit einer Standardabweichung von 6.6 %. Damit entsprechen die Abweichungen dem, was man aus der Diskussion im letzten Abschnitt erwarten kann.

Der auffällig große relative Fehler des Dipolmoments von Styrol folgt wie bei CO aus dem kleinen experimentellen Dipolmoment. Der absolute Fehler ist bei Styrol sehr klein.

Die berechneten Polarisierbarkeiten einiger Moleküle weisen ebenfalls große Fehler auf. Da die experimentell bestimmten Polarisierbarkeiten größere Unsicherheiten aufweisen, lässt sich hier nicht weiter eingrenzen, wo die Fehler zu suchen sind.

### 5.3.4 Der Vergleich der lokalen MP2-Rechnungen mit den kanonischen

Um den Effekt der Domänenänerung im lokalen MP2 zu untersuchen, wurden die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten der 43 Moleküle aus Tabelle 5.8 mit verschiedenen Domänenenerweiterungen IEXTS und IEXT berechnet.

Die Domänen wurden dazu schrittweise vergrößert. Im ersten Schritt wurden nur die Domänen der starken Paare auf die nächsten Nachbarn ausgeweitet (IEXTS=1), dann die Domänen aller Paare (IEXT=1). Davon ausgehend wurden die Domänen der starken Paare auf die übernächsten Nachbarn ausgeweitet (IEXT=1, IEXTS=2) und im letzten Schritt die aller Paare (IEXT=2).

Die Effekte werden anhand der maximalen, minimalen und mittleren Beträge der Abweichungen  $\Delta_{\max}$ ,  $\Delta_{\min}$  und  $\Delta_{\text{mittel}}$  und der Standardabweichung  $\sigma$  der Beträge diskutiert. Wenn im weiteren von maximalen, minimalen und mittleren Abweichungen und der Standardabweichung die Rede ist, sind diese immer auf die Beträge bezogen.

Durch die Erweiterung der Domänen mit IEXTS=1 oder IEXT=1 werden Domänen der Moleküle 1–6 in Tabelle 5.9 vollständig, das bedeutet, die lokale Rechnung entspricht

### 5.3 Dipolmomente und Polarisierbarkeiten aus kanonischen und lokalen Rechnungen

IEXTS/IEXT	Dipolmomente			Polarisierbarkeiten		
	0/0	1/0	1/1	0/0	1/0	1/1
1 H <sub>2</sub> O	0.24	* <sup>a</sup>	*	-0.63	*	*
2 H <sub>2</sub> S	0.05	*	*	-0.13	*	*
3 NH <sub>3</sub>	-0.05	*	*	-0.49	*	*
4 CH <sub>4</sub>	—	—	—	-0.06	*	*
5 CO	0.01	*	*	0.00	*	*
6 Cl <sub>2</sub>	—	—	—	-0.07	*	*
7 HCN	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	—	—	-0.04	0.00	0.00
9 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—	—	-0.18	0.00	0.00
10 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	-0.21	-0.07	-0.04
11 HCHO	0.05	0.00	0.00	-0.34	0.00	0.00
12 CH <sub>3</sub> OH	0.16	-0.06	-0.09	-0.29	-0.10	-0.05
13 CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0.03	-0.04	-0.06	-0.35	-0.08	-0.04
14 CO <sub>2</sub>	—	—	—	-0.11	0.00	0.00
15 CS <sub>2</sub>	—	—	—	-0.07	0.00	0.00
16 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-0.11	-0.04	-0.03	-0.21	-0.04	0.00
17 COCl <sub>2</sub>	-0.50	-0.33	-0.03	-0.30	-0.11	-0.05

<sup>a</sup>Die Domänen sind in diesen Fällen vollständig.

**Tabelle 5.9:** Relative Abweichungen der LMP2-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten von den kanonischen Werten (in %).

der kanonischen. Die Abweichungen der LMP2-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten von den kanonischen Werten sind dann zwangsläufig null, deshalb wurden die Werte in Tabelle 5.9 nicht aufgeführt, sondern mit „\*“ gekennzeichnet. Mit IEXTS=2 oder IEXT=2 sind dann auch die Domänen der Moleküle 7–17 vollständig und die Abweichungen null. Die Moleküle 1-17 werden deshalb bei der Diskussion der Domänenerweiterungen weiter unten ausgeschlossen.

Die relativen Abweichungen der Rechnungen mit Standarddomänen werden zuerst anhand der Fehlerstatistik aller 43 Moleküle betrachtet. Die lokalen MP2-Dipolmomente, die mit Standarddomänen berechnet wurden, weichen im Mittel um 0.6 % mit einer Standardabweichung von 1.9 % von den kanonischen Rechnungen ab, die lokalen

MP2-Polarisierbarkeiten mit Standarddomänen im Mittel um 0.32 % mit einer Standardabweichung von 0.23 %. Die größere Abweichung im Fall der Dipolmomente ist auf die sehr große Abweichung von 10.53 % bei Styrol zurückzuführen. Nimmt man diesen Wert aus der Statistik heraus, ist die mittlere Abweichung nur noch 0.23 % mit einer Standardabweichung von 0.49 % und ist mit der der Polarisierbarkeiten vergleichbar. Im weiteren wird die sehr große Abweichung des LMP2-Dipolmoments von Styrol in den Fehlerstatistiken nicht mehr beachtet, stattdessen wird das Styrol weiter unten einzeln betrachtet.

Die relativen Abweichungen der Dipolmomente und Polarisierbarkeiten der Moleküle 1–17 sind um den Mittelwert verteilt. Es fällt auf, dass die Domänennäherung bei dem sehr kleinen Molekül H<sub>2</sub>O schon eine beachtliche Abweichung der Dipolmomente und Polarisierbarkeiten bewirkt. Im Fall des Dipolmoments beträgt sie 0.24 %, was dem Mittelwert entspricht. Die Polarisierbarkeit weicht um 0.63 % ab und damit ungefähr doppelt so viel wie der Mittelwert. Die Domänennäherungen können also schon bei sehr kleinen Molekülen einen nicht unerheblichen Einfluss haben.

Die relative Abweichung der lokalen Rechnungen der Moleküle 7–16 mit IEXTS=1 von den kanonischen ist maximal 0.1 %. Nur bei COCl<sub>2</sub> sind die relativen Abweichungen der Rechnungen mit IEXTS=1 etwas größer. Durch die Erweiterung der Domänen um IEXT=1 werden die Abweichungen noch geringer und auch bei COCl<sub>2</sub> sind die Abweichungen deutlich unter 0.1 %.

In Tabelle 5.10 sind die relativen Abweichungen der LMP2-Dipolmomente mit den verschiedenen Domänenenerweiterungen von den kanonischen Werten für die Moleküle 18–43 aufgeführt, wobei die Moleküle, die aus Symmetriegründen kein Dipolmoment besitzen, ausgelassen wurden. Die mittlere Abweichung der Rechnungen mit Standarddomänen ist 0.30 % mit einer Standardabweichung von 0.59 %. Die mittlere Abweichung der größeren Moleküle 18–43 ist damit nur wenig größer als die Abweichung aller Moleküle. Der Einfluss der Domänennäherung ist also nicht so sehr von der Molekülgröße abhängig.

IEXTS/IEXT	0/0	1/0	1/1	1/2	2/2	
18	HCOOH	0.06	0.02	0.02	0.00	0.00
19	HCONH <sub>2</sub>	0.05	0.02	0.02	0.00	0.00
20	H <sub>2</sub> C=C=O	-0.17	0.04	0.05	0.00	0.00
21	CH <sub>3</sub> CHO	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00
22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.09	-0.03	-0.06	-0.02	-0.02
23	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	-0.05	0.04	-0.01	-0.01	-0.01
24	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CN	-0.03	0.09	0.05	0.02	0.02
25	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0.18	0.06	0.01	0.01	0.00
26	CH <sub>3</sub> COOH	-0.01	-0.05	-0.02	0.00	0.00
27	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	0.07	0.00	-0.01	0.00	0.00
28	HCOOCH <sub>3</sub>	0.15	0.06	0.04	-0.02	-0.02
29	HCONHCH <sub>3</sub>	0.11	0.03	0.01	0.00	0.00
30	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	0.16	0.01	-0.08	-0.03	-0.03
32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-0.07	0.56	0.35	0.14	0.10
34	Pyrazol	0.20	0.03	0.00	0.00	0.00
35	Pyridin	-0.36	0.04	-0.03	0.00	0.00
37	Cyclohexen	2.58	1.33	-0.26	0.16	-0.04
39	Anilin	0.04	-0.09	0.01	-0.02	-0.01
41	Styrol	10.53	7.94	3.34	1.43	1.00
42	Ethylbenzol	1.17	0.68	0.56	0.09	0.07
43	Nitrobenzol	0.22	0.16	0.04	0.04	0.03
$\Delta_{\max}$		2.58	1.33	0.56	0.16	0.10
$\Delta_{\min}$		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta_{\text{mittel}}$		0.30	0.17	0.09	0.03	0.02
$\sigma$		0.59	0.33	0.14	0.05	0.03

**Tabelle 5.10:** Relative Abweichungen der LMP2-Dipolmomente von den kanonischen Werten (in %). Bei der Fehlerstatistik wurde Styrol nicht berücksichtigt.

IEXTS/IEXT		0/0	1/0	1/1	1/2	2/2
18	HCOOH	-0.22	-0.04	-0.04	0.00	0.00
19	HCONH <sub>2</sub>	-0.29	-0.04	0.00	0.00	0.00
20	H <sub>2</sub> C=C=O	-0.14	0.00	0.00	0.00	0.00
21	CH <sub>3</sub> CHO	-0.23	-0.13	-0.07	0.00	0.00
22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-0.33	-0.15	-0.06	-0.03	-0.03
23	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	-0.38	-0.10	-0.03	-0.03	0.00
24	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CN	-0.24	-0.07	-0.05	0.00	0.00
25	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	-0.28	-0.18	-0.12	0.00	0.00
26	CH <sub>3</sub> COOH	-0.23	-0.12	-0.06	0.00	0.00
27	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	-0.28	-0.10	-0.05	0.00	0.00
28	HCOOCH <sub>3</sub>	-0.24	-0.12	-0.06	-0.06	-0.06
29	HCONHCH <sub>3</sub>	-0.28	-0.13	-0.08	0.00	0.00
30	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-0.43	-0.19	-0.05	-0.03	-0.03
31	CH <sub>2</sub> =CHCH=CH <sub>2</sub>	-0.53	-0.22	-0.02	0.00	0.00
32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-0.39	-0.19	-0.04	-0.02	0.00
33	<i>t</i> -CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	-0.31	-0.17	-0.04	-0.02	-0.02
34	Pyrazol	-0.37	-0.14	-0.04	0.00	0.00
35	Pyridin	-0.24	-0.09	-0.03	-0.02	0.00
36	Benzol	-0.20	-0.07	-0.01	0.00	0.00
37	Cyclohexen	-0.82	-0.51	-0.09	-0.04	-0.01
38	Cyclohexan	0.34	0.26	-0.10	0.00	-0.01
39	Anilin	-0.51	-0.22	-0.05	-0.01	0.00
40	Benzochinon	-0.75	-0.30	-0.07	-0.04	-0.01
41	Styrol	-1.25	-0.62	-0.35	-0.33	-0.32
42	Ethylbenzol	-0.55	-0.35	-0.17	-0.14	-0.14
43	Nitrobenzol	-0.40	-0.19	-0.07	-0.03	-0.02
$\Delta_{\max}$		1.25	0.62	0.35	0.33	0.32
$\Delta_{\min}$		0.14	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta_{\text{mittel}}$		0.36	0.18	0.07	0.03	0.02
$\sigma$		0.17	0.13	0.06	0.05	0.05

**Tabelle 5.11:** Relative Abweichungen der LMP2-Polarisierbarkeiten von den kanonischen Werten (in %).

Werden die Domänen wie oben beschrieben schrittweise erweitert, nehmen die mittlere Abweichung, die Standardabweichung und auch die maximale Abweichung schrittweise ab. Die LMP2-Rechnungen mit `IEXT=2` weichen von den kanonischen Werten im Mittel nur noch um 0.02 % mit einer Standardabweichung von 0.03 % ab. Auch der maximale Fehler reduziert sich von 2.58 % auf 0.10 % und ist bereits bei `IEXT=1` unter 1 %.

Nur im Fall von Styrol ist die Abweichung deutlich größer und ist auch noch 1.00 %, wenn die Domänen um `IEXT=2` vergrößert werden. Diese große Abweichung folgt aus dem großen delokalisierten  $\pi$ -System, das sich über das gesamte Molekül erstreckt.

Bei Cyclohexen und Ethylbenzol sind die Abweichungen der Rechnungen mit Standarddomänen größer als das Mittel. Durch die Erweiterung der Domänen werden die Abweichungen dieser beiden Moleküle deutlich kleiner.

Die mittlere Abweichung der LMP2-Polarisierbarkeiten mit Standarddomänen von den kanonischen Werten ist 0.36 % und damit in der gleichen Größenordnung wie die der LMP2-Dipolmomente (siehe Tabelle 5.11). Die Standardabweichung ist jedoch nur noch 0.17 % gegenüber 0.59 % im Fall der Dipolmomente. Die relativen Abweichungen der Rechnungen mit Standarddomänen liegen alle, bis auf die von Styrol, unter 1 %. Auch im Fall von Styrol ist die Abweichung nur noch 1.25 % gegenüber 10.53 % bei den Dipolmomenten. Bei der Berechnung der Polarisierbarkeit mit LMP2 ist das große delokalisierte  $\pi$ -System weitaus weniger problematisch als bei der Berechnung des Dipolmoments.

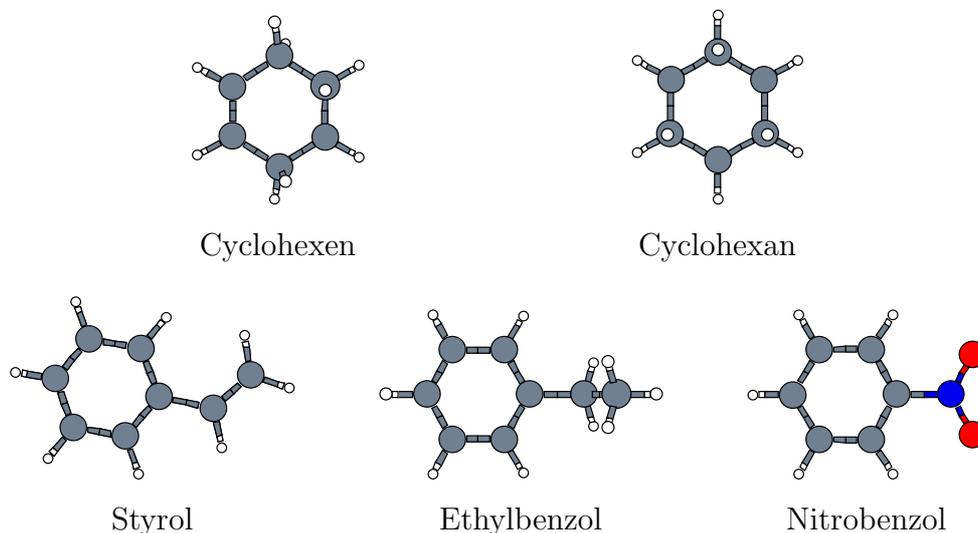
Mit dem schrittweisen Vergrößern der Domänen werden die Abweichungen, wie bei den Dipolmomenten, immer kleiner. Die Ausnahme ist hier wieder das Styrol, bei dem die Abweichung auch bei `IEXT=2` immer noch 0.32 % beträgt.

Im Vergleich zu den Abweichungen der berechneten Dipolmomente und Polarisierbarkeiten von den experimentellen Werten sind die Abweichungen, die aus der Domänennäherung hervorgehen, schon mit Standarddomänen äußerst gering, wobei das Dipolmoment des Styrols eine Ausnahme bildet. Die Abweichungen der LMP2-Rechnungen mit Standarddomänen von den kanonischen sind bei den meisten Molekülen schon unter 1 %. Vergrößert man die Domänen für alle Paare um die Nachbaratome (`IEXT=1`), dann liegen alle Abweichungen, außer die des Dipolmoments von Styrol, unter 1 %. Erweitert man die Domänen um `IEXT=2` ist auch die Abweichung des Dipolmoments von Styrol nur noch 1 %.

Nach diesen Ergebnissen sind die lokalen Methoden ohne größere Probleme zur Berechnung von Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten anwendbar. Es muss aber bei Systemen mit großen konjugierten  $\pi$ -Systemen darauf geachtet werden, dass die Domänen ausreichend erweitert werden.

### 5.3.5 Genauere Betrachtung ausgewählter Moleküle

Bisher wurden nur die Beträge der Dipolmomentvektoren und die gemittelten Polarisierbarkeiten betrachtet. Man könnte vermuten, dass die lokalen Näherungen bei den Komponenten in Richtung der weitesten räumlichen Ausdehnung die größten Abweichungen bewirken. Um dies zu überprüfen, wird in diesem Abschnitt anhand einiger Moleküle untersucht, wie sich die lokalen Näherungen in den verschiedenen Raumrichtungen auswirken. Die Strukturen der untersuchten Moleküle befinden sich in Abbildung 5.1. Die Moleküle sind so dargestellt, dass die  $x$ - und die  $y$ -Achse waagrecht und senkrecht in der Papierebene liegen und die  $z$ -Achse senkrecht nach oben auf der Papierebene steht. Die Koordinatenachsen entsprechen dabei den Hauptträgheitsachsen der Moleküle. Die Moleküle sind so ausgerichtet, dass die größte räumliche Ausdehnung in  $x$ -Richtung und die kleinste in  $y$ -Richtung liegt.



**Abbildung 5.1:** Ausgewählte Moleküle, die  $x, y$ -Ebene liegt in der Papierebene.

Zuerst werden die einzelnen Komponenten der Dipolmomente  $\mu$  dieser Moleküle betrachtet. In Tabelle 5.12 findet man die Dipolmomente von Styrol und Ethylbenzol. Cyclohexan besitzt aus Symmetriegründen kein Dipolmoment und wird deshalb nicht

aufgeführt. Bei Cyclohexen und Nitrobenzol liegt der Vektor  $\mu$  auf der  $x$ -Achse und damit ist der Betrag, der bereits in Tabelle 5.10 aufgeführt ist, gleich dem der  $x$ -Komponente, die anderen beiden Komponenten sind null.

Bei Styrol ist die absolute Abweichung der LMP2-Dipolmomente mit Standarddomänen von den MP2-Werten in  $x$ -Richtung größer als in  $y$ -Richtung. Die räumliche Ausdehnung des Moleküls ist in dieser Richtung ebenfalls größer. Mit dem schrittweisen Vergrößern der Domänen nimmt die Abweichung in  $y$ -Richtung auch schneller ab als die Abweichung in  $x$ -Richtung. Dies gilt aber nur für die absoluten Abweichungen. Da die  $y$ -Komponente des Dipolmoments eine Größenordnung kleiner ist als die der  $x$ -Komponente, kann man leicht abschätzen, dass die relative Abweichung der  $y$ -Komponente größer ist als die der  $x$ -Komponente.

Im Fall von Ethylbenzol ist die  $x$ -Komponente des Dipolmoments, die in Richtung der größten räumlichen Ausdehnung des Moleküls liegt, um zwei Größenordnungen größer als die  $y$ -Komponente. Die absoluten Abweichungen der  $y$ -Komponenten der LMP2-Dipolmomente mit Standarddomänen und IEXTS=1 sind jedoch größer als die der entsprechenden  $x$ -Komponenten. Erst mit IEXT=1 ist die absolute Abweichung der  $y$ -Komponenten kleiner. Mit noch größeren Domänen sind die Abweichungen und die Unterschiede dieser bezüglich der Richtungen sehr klein.

IEXTS/IEXT	$\mu_{\text{MP2}}$	$\mu_{\text{LMP2}} - \mu_{\text{MP2}}$				
	—	0/0	1/0	1/1	2/1	2/2
Styrol						
$\mu_x$	-0.0560	-0.0056	-0.0044	-0.0020	-0.0008	-0.0006
$\mu_y$	0.0068	0.0028	0.0006	-0.0006	0.0000	-0.0001
Ethylbenzol						
$\mu_x$	0.1569	-0.0018	-0.0010	-0.0009	-0.0001	-0.0001
$\mu_z$	-0.0023	0.0028	0.0020	0.0004	0.0003	0.0002

**Tabelle 5.12:** MP2-Dipolmomente und absolute Abweichungen der LMP2-Dipolmomente davon (in au).

Um die Abweichung der Richtung des LMP2-Dipolmoments von dem kanonischen genauer zu spezifizieren, wurden die Winkel zwischen dem Vektor der LMP2-Dipolmomente mit den verschiedenen Domänenerweiterungen und dem Vektor der kanonischen

MP2-Dipolmomente bestimmt. Diese Winkel waren bei beiden Molekülen schon in dem Fall mit Standarddomänen kleiner als  $0.1^\circ$ .

Die Polarisierbarkeiten werden anhand der Komponenten in Richtung der Hauptachsen des Tensors  $\alpha$ , die in Tabelle 5.13 aufgeführt sind, diskutiert. Bei den Molekülen Cyclohexan und Nitrobenzol entsprechen die Hauptachsen des Tensors  $\alpha$  aus Symmetriegründen den Hauptträgheitsachsen. Im Fall von Cyclohexan sind aufgrund der Symmetrie  $\alpha_{xx}$  und  $\alpha_{yy}$  gleich.

Die Tensoren  $\alpha$  der anderen Moleküle wurden durch eine Hauptachsentransformation in die diagonalen Tensoren  $\tilde{\alpha}$  überführt. Die Hauptachsen des Tensors der kanonischen MP2-Polarisierbarkeit,  $\tilde{\mathbf{x}}_{\text{kan}}$ ,  $\tilde{\mathbf{y}}_{\text{kan}}$  und  $\tilde{\mathbf{z}}_{\text{kan}}$ , dargestellt im Koordinatensystem der Hauptträgheitsachsen, sind in Tabelle 5.13 als Fußnote zu den einzelnen Molekülen angegeben.

In allen drei Fällen entspricht immer noch eine Hauptachse von  $\alpha$  aus Symmetriegründen einer der Hauptträgheitsachsen des Moleküls. Die Hauptachsentransformation entspricht einer Rotation um diese Achse. Um die Richtungsabweichung der Tensoren, die mit lokalem MP2 berechnet wurden, von denen aus kanonischen Rechnungen zu beschreiben, genügt deshalb die Angabe eines Winkels  $\sphericalangle(\tilde{\mathbf{x}}_{\text{lok}}, \tilde{\mathbf{x}}_{\text{kan}})$  bzw.  $\sphericalangle(\tilde{\mathbf{y}}_{\text{lok}}, \tilde{\mathbf{y}}_{\text{kan}})$ , der die Unterschiede in den Drehwinkeln bezüglich der entsprechenden Hauptträgheitsachse darstellt.

Betrachtet man die Hauptachsen in Tabelle 5.13 genauer, so sieht man, dass die Richtung der Hauptachsen nur wenig von der Richtung der Hauptträgheitsachsen abweicht, so dass bei dem qualitativen Vergleich der Molekülstruktur mit den Abweichungen durch die lokalen Näherungen die Richtungen als fast gleich angesehen werden können.

Bei Cyclohexen weicht bei der Verwendung von Standarddomänen und bei `IEXTS=1` die Komponente  $\alpha_{zz}$  aus der lokalen Rechnung, die der Hauptachse senkrecht zum Ring der Moleküls entspricht, am meisten von der aus der entsprechenden kanonischen Rechnung ab. In der Richtung dieser Komponente ist die räumliche Ausdehnung des Moleküls am kleinsten. Erst bei `IEXT=1` ist die Abweichung dieser Komponente kleiner als die der anderen beiden. Erweitert man die Domänen weiter, sind die Abweichungen aller Komponenten unter 0.1 %.

### 5.3 Dipolmomente und Polarisierbarkeiten aus kanonischen und lokalen Rechnungen

IEXTS/IEXT	$\alpha_{\text{MP2}}$	$\alpha_{\text{LMP2}} - \alpha_{\text{MP2}}$				
	—	0/0	1/0	1/1	2/1	2/2
Cyclohexen <sup>a</sup>						
$\tilde{\alpha}_{xx}$	70.92	-0.47	-0.28	-0.08	-0.04	0.00
$\tilde{\alpha}_{yy}$	78.95	-0.50	-0.33	-0.06	-0.03	-0.01
$\tilde{\alpha}_{zz}$	57.58	-0.74	-0.44	-0.03	-0.03	-0.02
$\sphericalangle(\tilde{\mathbf{y}}_{\text{lok}}, \tilde{\mathbf{y}}_{\text{kan}})$		0.7°	0.3°	0.0°	0.0°	0.0°
Cyclohexan						
$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	73.44	1.03	0.69	-0.08	0.02	-0.03
$\alpha_{zz}$	63.61	-1.36	-0.86	-0.06	-0.06	0.00
Styrol <sup>b</sup>						
$\tilde{\alpha}_{xx}$	137.65	-2.05	-0.74	-0.34	-0.34	-0.33
$\tilde{\alpha}_{yy}$	98.16	-0.65	-0.35	-0.22	-0.16	-0.16
$\tilde{\alpha}_{zz}$	58.39	-0.98	-0.73	-0.47	-0.45	-0.43
$\sphericalangle(\tilde{\mathbf{x}}_{\text{lok}}, \tilde{\mathbf{x}}_{\text{kan}})$		0.7°	0.2°	0.0°	0.0°	0.0°
Ethylbenzol <sup>c</sup>						
$\tilde{\alpha}_{xx}$	118.27	-0.65	-0.47	-0.25	-0.20	-0.21
$\tilde{\alpha}_{yy}$	98.13	-0.45	-0.28	-0.13	-0.09	-0.08
$\tilde{\alpha}_{zz}$	66.97	-0.46	-0.22	-0.12	-0.09	-0.08
$\sphericalangle(\tilde{\mathbf{x}}_{\text{lok}}, \tilde{\mathbf{x}}_{\text{kan}})$		0.3°	0.2°	0.0°	0.0°	0.0°
Nitrobenzol						
$\alpha_{xx}$	113.88	-0.37	-0.25	-0.11	-0.07	-0.06
$\alpha_{yy}$	97.99	-0.36	-0.11	-0.03	0.00	0.00
$\alpha_{zz}$	50.12	-0.34	-0.16	-0.04	-0.01	0.00

<sup>a</sup>Hauptachsen von  $\tilde{\alpha}_{\text{MP2}}$ :  $\tilde{\mathbf{x}}_{\text{kan}} = (1, 0, 0)$ ,  $\tilde{\mathbf{y}}_{\text{kan}} = (0, 0.9980, -0.0638)$ ,  $\tilde{\mathbf{z}}_{\text{kan}} = (0, 0.0638, 0.9980)$

<sup>b</sup> $\tilde{\mathbf{x}}_{\text{kan}} = (0.9949, 0.1004, 0)$ ,  $\tilde{\mathbf{y}}_{\text{kan}} = (-0.1004, 0.9949, 0)$ ,  $\tilde{\mathbf{z}}_{\text{kan}} = (0, 0, 1)$

<sup>c</sup> $\tilde{\mathbf{x}}_{\text{kan}} = (0.9944, 0, -0.1061)$ ,  $\tilde{\mathbf{y}}_{\text{kan}} = (0, 1, 0)$ ,  $\tilde{\mathbf{z}}_{\text{kan}} = (0.1061, 0, 0.9944)$

**Tabelle 5.13:** MP2-Polarisierbarkeiten und Abweichungen der LMP2-Polarisierbarkeiten davon (in au).

Die Richtungsabweichung der LMP2-Polarisierbarkeiten beträgt bei Verwendung von Standarddomänen nur  $0.7^\circ$  und wird bei erweiterten Domänen noch kleiner.

Im Fall von Cyclohexan kann man entsprechend beobachten, dass die  $\alpha_{zz}$ -Komponente, die senkrecht zum Ring steht, aus den lokalen Rechnungen mit Standarddomänen und IEXTS=1 stärker von der kanonischen Rechnung abweichen als die anderen beiden Komponenten.

Hier fällt jedoch auf, dass die Abweichungen der Komponenten  $\alpha_{xx}$  und  $\alpha_{yy}$  ein positives Vorzeichen haben, im Gegensatz zu allen anderen Polarisierbarkeiten. Betrachtet man die Abweichungen der LMP2-Dipolmomente in Tabelle 5.10 und 5.12, so sieht man keine Tendenz in den Vorzeichen. Die Abweichungen der LMP2-Polarisierbarkeiten sind jedoch immer negativ, bis auf die des Cyclohexans.

Bei Styrol weicht am meisten die Komponente  $\alpha_{xx}$  der LMP2-Polarisierbarkeiten von dem kanonischen Wert ab, die auch in der Richtung der größten räumlichen Ausdehnung des Moleküls liegt. In dieser Richtung ist auch die Ausdehnung des konjugierten  $\pi$ -Systems, das sich bei Styrol über das gesamte Molekül erstreckt, am größten. Die Abweichung der Komponente  $\alpha_{zz}$ , die senkrecht zur Molekülebene steht, ist jedoch größer als die der Komponente  $\alpha_{yy}$ , die in der Ebene des  $\pi$ -Systems liegt.

In der Diskussion der gemittelten Polarisierbarkeiten im vorherigen Abschnitt wurde bereits festgestellt, dass die Abweichung der LMP2-Polarisierbarkeit von dem kanonischen Wert mit der Erweiterung der Domänen nur sehr langsam abnimmt und vermutet, dass der Grund hierfür in dem großen delokalisierten  $\pi$ -System liegt. Betrachtet man die Abweichungen der einzelnen Komponenten in Tabelle 5.13 so kann man erkennen, dass die großen Abweichungen nicht nur die Komponenten, die in der Ebene des  $\pi$ -Systems liegen, betrifft, sondern dass die Abweichung der  $\alpha_{zz}$ -Komponente, die senkrecht auf dem  $\pi$ -System steht, sogar langsamer mit der Domänenerweiterung abnimmt.

Die Richtungsabweichungen der LMP2-Polarisierbarkeiten entsprechen einer Rotation um die  $z$ -Achse und werden dadurch nur durch die Komponenten, die in der Ebene des  $\pi$ -Systems liegen, bestimmt. Diese Richtungsabweichungen sind bei Styrol fast gleich wie bei Cyclohexen.

Bei Ethylbenzol und Nitrobenzol weichen die  $\alpha_{xx}$ -Komponenten der LMP2-Polarisierbarkeiten, die in der Richtung der größten Ausdehnung der Moleküle liegen, am mei-

sten von den kanonischen Werten ab. Die Abweichung dieser Komponente nimmt auch am langsamsten mit der Domänenenerweiterung ab.

Im Fall der Polarisierbarkeiten von Ethylbenzol und Nitrobenzol kann man tatsächlich beobachten, dass die Abweichung der Polarisierbarkeiten in der Richtung der größten Ausdehnung der Moleküle am größten ist. Das trifft aber schon beim Dipolmoment des Ethylbenzols nicht mehr zu und auch bei den anderen Molekülen ist oft das Gegenteil der Fall. Es kann also kein Zusammenhang zwischen den verschiedenen räumlichen Ausdehnungen der Moleküle und dem Einfluss der lokalen Näherungen auf Dipolmomente und Polarisierbarkeiten beobachtet werden.

## 5.4 Lokale CCSD-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten

### 5.4.1 Allgemeines

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der lokalen Näherungen auf CCSD-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten, die aus numerischen Ableitungen bestimmt wurden, diskutiert. Diese Rechnungen wurden vor denen in den vorherigen Abschnitten im Rahmen eines gemeinsamen Projekts mit Tatiana Korona durchgeführt [96]. Ziel des Projekts war, die lokalen Rechnungen mit den kanonischen zu vergleichen. Deshalb wurde auf den Vergleich mit experimentellen Werten verzichtet.

Die Rechnungen wurden für einen Testsatz von 16 Molekülen, die bereits von Jensen [97] untersucht wurden, durchgeführt. Die optimierten Strukturen der Moleküle stammen aus dem Zusatzmaterial zu [97], das im Internet verfügbar ist. Diese Moleküle sind in dieser Arbeit so ausgerichtet, dass die größte Komponente der HF-Polarisierbarkeiten auf die  $z$ -Achse fällt und die kleinste auf die  $x$ -Achse.

Für die ausführliche Untersuchung der verschiedenen lokalen Näherungen wurden die Diagonalelemente der Polarisierbarkeitstensoren berechnet. Der Einfluss der lokalen Näherungen auf die Nicht-Diagonalelemente wird anhand einiger Rechnungen mit ausgewählten Parametern betrachtet. Die Rechnungen wurden mit dem Sadlej-Basissatz [98] durchgeführt, der für die Berechnung von Polarisierbarkeiten optimiert ist.

Für die numerischen Ableitungen verwendeten wir die Dreipunkteformel mit einer Schrittweite von  $\Delta\mathcal{E} = 0.001$  und bei einigen Molekülen die Fünfpunkteformel, um die Genauigkeit der Dreipunkteformel zu überprüfen (siehe Abschnitt 5.2). Für die in diesem Abschnitt betrachtete Anzahl der Nachkommastellen bei den Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten ist die Genauigkeit der Dreipunkteformel völlig ausreichend. Außerdem wurden für diesen Satz an Molekülen auch analytische Ableitungen mit dem kanonischen *ae*-MP2-Programm berechnet und mit den MP2-Eigenschaften aus numerischen Ableitungen verglichen.

Die Standardparameter, die bei den lokalen Rechnungen zum Einsatz kamen, sind in Abschnitt 3.2 definiert. Bei den Rechnungen der beiden Moleküle mit aromati-

schen Ringen, Anilin und *p*-Nitroanilin wurden die diffusen Basisfunktionen in der Pipek-Mezey-Prozedur nicht berücksichtigt (CPLDEL=1). Bei diesen beiden Molekülen traten auch Konvergenzprobleme durch linear abhängige Basisfunktionen innerhalb der Domänen auf. In Molpro wird, um die redundanten Basisfunktionen zu finden, die Überlappmatrix innerhalb einer Domäne diagonalisiert und die Eigenvektoren gelöscht, deren Eigenwerte kleiner als THRL0C=10<sup>-6</sup> sind [17]. Bei Anilin und *p*-Nitroanilin musste dieser Wert bei manchen Rechnungen auf 10<sup>-5</sup> bzw. 10<sup>-4</sup> vergrößert werden, um die Konvergenzprobleme im LCCSD zu vermeiden.

Bei den lokalen Rechnungen wurden die Domänen mit der Rechnung ohne Feld bestimmt und für die Rechnungen mit den verschiedenen elektrischen Feldern festgehalten (siehe Abschnitt 5.2).

Im folgenden wird der Einfluss der Domänengröße anhand von lokalen Rechnungen mit verschiedenen Erweiterungen der Domänen der starken Paare (IEXTS=0,1,2) untersucht. Außerdem wird aufgezeigt, wie wichtig die Orbitalrelaxation für die berechneten Eigenschaften ist. Dazu wurden für die Korrelationsrechnungen mit den verschiedenen elektrischen Feldern HF-Orbitale als Referenz verwendet, die aus der feldfreien Rechnung stammen. Um den Einfluss der Domänennäherung auf die Einfachanregungen zu untersuchen, wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen die Einfachanregungen in alle PAOs berücksichtigt und nur die Zweifachanregungen auf die Paardomänen beschränkt wurden. Schließlich werden noch LCCSD-Rechnungen ohne Paarnäherung diskutiert, um den Effekt der Paarnäherung zu untersuchen.

### 5.4.2 Ergebnisse

In Tabelle 5.14 sind die Moleküle des Testsatzes und die Anzahl der Valenzelektronen und Basisfunktionen sowie die Zahl der starken und schwachen Paare der einzelnen Moleküle aufgelistet. Die schwachen Paare (*ij*) wurden in verschiedene Klassen aufgeteilt, abhängig davon, wieviele Bindungen zwischen den Domänen [*i*] und [*j*] liegen.

In Tabelle 5.15 befinden sich die Beträge der Dipolmomente und die mittleren Polarisierbarkeiten, die mit verschiedenen kanonischen Methoden berechnet wurden. Die dominanten Beiträge zu den Eigenschaften werden bereits durch die Hartree-Fock-Näherung erfasst. Durch den Korrelationsbeitrag werden die Werte der Polarisierbarkeiten größer, wobei die MP2-Werte im allgemeinen ca. 2 % (0.5–1.5 au) größer als

Molekül	$n_v^a$	B.-F. <sup>b</sup>	$N_0^c$	$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$N_5$	$N_6$
3-Pentanon	18	234	64	42	38	18	9		
1-Propanol	13	168	37	27	18	9			
Propionamid	15	183	66	28	17	9			
2-Aminopropan	13	177	37	27	27				
2-Methylpropan	13	186	37	27	27				
2-Nitropropan	18	207	65	42	52	12			
2-Propanol	13	168	37	27	27				
Propionsäure	15	174	66	28	17	9			
<i>N</i> -Methylacetamid	15	183	55	34	23	8			
<i>N</i> -Methylformamid	12	141	41	20	14	3			
Acetaldehyd	9	108	28	14	3				
1-Aminobutan	16	219	46	36	27	18	9		
Aceton	12	150	37	26	15				
Butan	13	186	37	27	18	9			
<i>p</i> -Nitroanilin	26	294	153	96	58	10	14	16	4
Anilin	18	231	112	38	15	6			

<sup>a</sup>Zahl der Valenzelektronen.

<sup>b</sup>Zahl der Basisfunktionen.

<sup>c</sup>Anzahl der Paare in der Konnektivitätsschale, d.h.  $N_0$  ist die Zahl der starken Paare,  $N_m$  ist die Anzahl der Paare ( $ij$ ) bei denen [ $i$ ] und [ $j$ ] durch  $m$  Bindungen getrennt sind.

**Tabelle 5.14:** Verschiedene Parameter der untersuchten Moleküle.

die CCSD-Werte sind. Dieser Unterschied zwischen MP2 und CCSD wurde bereits im Abschnitt 5.3 (siehe Tabelle 5.3) festgestellt. Bei den Dipolmomenten kann keine so eindeutige Tendenz festgestellt werden.

Die Unterschiede zwischen den CCSD-Rechnungen mit und ohne Orbitalrelaxation sind recht klein (typischerweise 1–2 %) und in der Größenordnung der Unterschiede zwischen CCSD und MP2. Der geringe Fehler folgt daraus, dass die Einfach- und Zweifach-Anregungsoperatoren im CCSD die Beiträge der Orbitalrelaxation bis zur zweiten Ordnung erfassen. Bei den Dipolmomenten kann man dieselben Tendenzen beobachten wie bei den Polarisierbarkeiten. Die relative Abweichung der CCSD-Dipolmomente ohne Orbitalrelaxation von denen mit Orbitalrelaxation wird bei den kleinen Dipolmomenten recht groß, die absolute Abweichung ist auch in diesen Fällen

unter 0.02 au.

Um den Einfluss der Korrelation der Rumpfelektronen zu untersuchen, wurden *ae*-MP2-Polarisierbarkeiten aus analytischen zweiten Ableitungen berechnet. Die größte Abweichung zwischen den *ae*-MP2- und *fc*-MP2-Rechnungen ist 0.06 %, die mittlere ist 0.04 %. Dieser Effekt ist zwei Größenordnungen kleiner als der Unterschied zwischen MP2 und CCSD und kann getrost vernachlässigt werden.

Die Abweichungen der LCCSD-Rechnungen von den entsprechenden kanonischen findet man in den Tabellen 5.16–5.19. Als erstes fällt auf, dass die Polarisierbarkeiten, die mit den lokalen Methoden ermittelt wurden, fast immer kleiner sind als die aus der entsprechenden kanonischen Rechnung. Dieses Verhalten wurde schon bei den LMP2-Polarisierbarkeiten in Abschnitt 5.3.4 beobachtet.

Die Abweichungen der lokalen Rechnungen mit Standardnäherungen ( $\Delta_0$  in den Tabellen) sind ziemlich klein. Die mittlere relative Abweichung der größten Komponente der Polarisierbarkeiten (Tabelle 5.17) ist 0.66 %, die größte ist 1.15 %. Mit der Erweiterung der starken Paare um die PAOs der nächsten Nachbarn (*IEXTS*=1) verringert sich die mittlere relative Abweichung auf 0.41 %, die maximale relative Abweichung vergrößert sich jedoch auf 1.47 % ( $\Delta_1$  in Tabelle 5.17). Diese Vergrößerung der Abweichung tritt ausschließlich bei 3-Pentanon auf. In diesem Fall sind die Korrelationsbeiträge der starken und schwachen Paare besonders groß und haben ein umgekehrtes Vorzeichen (siehe Tabelle 5.20).

Eine weitere Erweiterung der Domänen um *IEXTS*=2 bewirkt keine deutliche Verbesserung (siehe  $\Delta_2$  in den Tabellen 5.16–5.19). In einigen Fällen verschlechtern sich dabei die Ergebnisse sogar leicht, was von einer geringeren Fehlerkompensation der Domänenannäherung durch die Paarnäherung herrührt, wie weiter unten diskutiert wird.

Molekül	$\mu_{\text{HF}}$	$\mu_{\text{MP2}}$	$\mu_{\text{CCSD}}$	$\mu_{\text{CCSD,nr}}^a$	$\alpha_{\text{HF}}$	$\alpha_{ae\text{-MP2}}$	$\alpha_{\text{MP2}}$	$\alpha_{\text{CCSD}}$	$\alpha_{\text{CCSD,nr}}^a$
3-Pentanon	1.177	0.989	1.018	0.991	61.29	65.00	65.03	63.95	65.13
1-Propanol	0.760	0.716	0.714	0.708	42.26	45.00	45.01	44.22	45.06
Propionamid	1.619	1.455	1.481	1.473	46.63	50.98	50.99	50.03	50.80
2-Aminopropan	0.081	0.078	0.078	0.078	47.32	51.13	51.14	50.02	51.10
2-Methylpropan	0.057	0.061	0.058	0.059	49.99	52.60	52.63	51.62	52.45
2-Nitropropan	1.788	1.528	1.588	1.566	52.41	55.65	55.68	55.11	56.21
2-Propanol	0.705	0.660	0.660	0.653	42.41	45.30	45.31	44.48	45.36
Propionsäure	0.765	0.616	0.644	0.625	42.64	46.38	46.40	45.60	46.67
<i>N</i> -Methylacetamid	1.833	1.679	1.698	1.677	46.61	50.98	50.99	50.08	51.30
<i>N</i> -Methylformamid	1.646	1.523	1.535	1.517	35.12	38.76	38.78	38.08	39.10
Acetaldehyd	1.268	1.062	1.084	1.060	27.96	29.88	29.89	29.48	30.08
1-Aminobutan	0.037	0.047	0.041	0.042	58.80	62.95	62.99	61.69	62.88
Aceton	1.332	1.130	1.154	1.131	39.25	41.94	41.94	41.30	42.11
Butan	0.000	0.000	0.000	0.000	50.16	52.61	52.63	51.69	52.47
<i>p</i> -Nitroanilin	2.865	2.558	2.590	2.577	97.26	105.54	105.58	102.39	105.21
Anilin	0.583	0.624	0.595	0.603	78.65	82.78	82.82	80.73	82.77

<sup>a</sup>Ohne Orbitalrelaxation.

**Tabelle 5.15:** Dipolmomente und Polarisierbarkeiten (in au), die mit verschiedenen Methoden berechnet wurden.

Molekül	$\mu_{\text{CCSD}}$	$\Delta_0^a$	$\Delta_1^a$	$\Delta_2^a$	$\Delta_S^b$	$\Delta_A^c$	$\mu_{\text{CCSD,nr}}$	$\Delta_{\text{nr}0}^d$	$\Delta_{\text{nr}1}^d$
3-Pentanon	1.018	-0.004	-0.008	-0.008	-0.006	0.004	0.991	-0.012	-0.021
1-Propanol	0.714	0.000	0.002	0.002	-0.001	0.002	0.708	0.005	-0.001
Propionamid	1.481	-0.008	-0.008	-0.009	-0.009	0.001	1.473	-0.009	-0.017
2-Aminopropan	0.078	0.003	0.000	-0.001	0.003	0.003	0.078	-0.002	-0.002
2-Methylpropan	0.058	0.004	0.000	0.001	0.004	0.004	0.059	-0.001	-0.001
2-Nitropropan	1.588	0.007	0.007	0.007	0.006	0.001	1.566	0.028	0.009
2-Propanol	0.660	0.002	0.001	0.000	0.002	0.004	0.653	0.010	0.003
Propionsäure	0.644	-0.008	-0.008	-0.009	-0.008	0.000	0.625	0.002	-0.002
<i>N</i> -Methylacetamid	1.698	-0.007	-0.003	-0.005	-0.008	-0.001	1.677	0.018	0.011
<i>N</i> -Methylformamid	1.535	-0.004	-0.005	-0.005	-0.005	0.001	1.517	0.014	0.003
Acetaldehyd	1.084	-0.008	-0.006	-0.007	-0.009	-0.001	1.060	0.005	-0.005
1-Aminobutan	0.041	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.042	0.001	0.002
Aceton	1.154	-0.011	-0.007	-0.008	-0.013	-0.004	1.131	0.003	-0.005
<i>p</i> -Nitroanilin	2.590	-0.020	-0.016 <sup>e</sup>	-0.018 <sup>e</sup>	-0.021	-0.004	2.577	0.028	0.002 <sup>e</sup>
Anilin	0.595	-0.012	-0.010	-0.011 <sup>f</sup>	-0.012	-0.003	0.603	-0.004	-0.011
$\Delta_{\text{mittel}}$		1.61 %	0.91 %	1.06 %	1.57 %	1.05 %		1.13 %	1.17 %
$\Delta_{\text{max}}$		7.34 %	5.39 %	5.80 %	6.86 %	7.43 %		2.43 %	4.70 %

<sup>a</sup> $\Delta_n$ : Abweichungen der Rechnungen mit  $\text{IEXTS}=n$ .

<sup>b</sup> $\Delta_S$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Einschränkung der Einfachanregungen und  $\text{IEXTS}=0$  für die Zweifachanregungen.

<sup>c</sup> $\Delta_A$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Paarnäherung, d.h. alle Paare wurden mit LCCSD berechnet.

<sup>d</sup> $\Delta_{\text{nr}0}$ ,  $\Delta_{\text{nr}1}$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Orbitalrelaxation und mit  $\text{IEXTS}=0, 1$ .

<sup>e</sup> $\text{THRLOC}=10^{-5}$ ; <sup>f</sup> $\text{THRLOC}=10^{-4}$

**Tabelle 5.16:** CCSD-Dipolmomente und die Abweichungen der LCCSD-Dipolmomente davon (in au).

Molekül	$\alpha_{\text{CCSD}}$	$\Delta_0^a$	$\Delta_1^a$	$\Delta_2^a$	$\Delta_S^b$	$\Delta_A^c$	$\alpha_{\text{CCSD,nr}}$	$\Delta_{\text{nr}0}^d$	$\Delta_{\text{nr}1}^d$
3-Pentanon	74.58	-0.58	-1.10	-1.03	-0.58	-0.81	75.80	-14.47	-7.63
1-Propanol	49.70	-0.37	-0.17	-0.19	-0.36	-0.43	50.57	-8.69	-4.56
Propionamid	58.86	-0.65	-0.48	-0.44	-0.62	-0.42	60.34	-7.78	-3.83
2-Aminopropan	53.17	-0.29	-0.11	-0.10	-0.25	-0.38	54.45	-5.69	-2.81
2-Methylpropan	53.77	-0.24	-0.12	-0.06	-0.23	-0.35	54.62	-5.40	-2.03
2-Nitropropan	60.35	-0.06	0.00	0.04	0.00	-0.38	61.53	-6.03	-3.09
2-Propanol	47.16	-0.26	-0.10	-0.05	-0.24	-0.37	48.02	-5.44	-2.41
Propionsäure	53.14	-0.61	-0.54	-0.50	-0.58	-0.26	54.45	-6.85	-3.67
<i>N</i> -Methylacetamid	59.10	-0.30	-0.03	-0.05	-0.26	-0.43	60.72	-6.12	-2.93
<i>N</i> -Methylformamid	46.37	-0.25	-0.09	-0.07	-0.20	-0.27	47.83	-5.75	-2.60
Acetaldehyd	35.41	-0.26	-0.19	-0.15	-0.24	-0.16	36.18	-3.90	-2.11
1-Aminobutan	71.84	-0.53	-0.20	-0.04	-0.51	-0.86	72.99	-15.63	-8.53
Aceton	45.57	-0.23	-0.02	-0.09	-0.22	-0.21	46.56	-2.77	-0.85
Butan	59.30	-0.36	-0.14	-0.09	-0.36	-0.51	60.09	-11.16	-5.72
<i>p</i> -Nitroanilin	147.14	-1.68	-1.42	-0.95	-1.34	-1.33	151.72	-27.57	-19.33
Anilin	104.39	-0.34	-0.01	0.46	-0.29	-0.40	107.47	-11.70	-4.49
$\Delta_{\text{aver}}$		0.66 %	0.41 %	0.38 %	0.60 %	0.72 %		13.19 %	6.69 %
$\Delta_{\text{max}}$		1.15 %	1.47 %	1.36 %	1.10 %	1.19 %		21.41 %	12.74 %

<sup>a</sup> $\Delta_n$ : Abweichungen der Rechnungen mit `IEXTS=n`.

<sup>b</sup> $\Delta_S$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Einschränkung der Einfachanregungen und `IEXTS=0` für die Zweifachanregungen.

<sup>c</sup> $\Delta_A$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Paarnäherung, d.h. alle Paare wurden mit LCCSD berechnet.

<sup>d</sup> $\Delta_{\text{nr}0}$ ,  $\Delta_{\text{nr}1}$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Orbitalrelaxation und mit `IEXTS=0,1`.

**Tabelle 5.17:** CCSD-Dipolmomente  $\alpha_{zz}$  und die Abweichungen der LCCSD-Dipolmomente davon (in au).

Molekül	$\alpha_{\text{CCSD}}$	$\Delta_0^a$	$\Delta_1^a$	$\Delta_2^a$	$\Delta_S^b$	$\Delta_A^c$	$\alpha_{\text{CCSD,nr}}$	$\Delta_{\text{nr}0}^d$	$\Delta_{\text{nr}1}^d$
3-Pentanon	64.43	-0.37	-0.27	-0.26	-0.33	-0.29	65.86	-3.90	-0.20
1-Propanol	42.66	-0.18	-0.10	-0.12	-0.15	-0.17	43.55	-1.98	0.48
Propionamid	51.52	-0.55	-0.45	-0.48	-0.51	-0.30	51.52	-0.70	1.71
2-Aminopropan	51.75	-0.30	-0.10	-0.09	-0.27	-0.38	52.79	-5.84	-2.62
2-Methylpropan	53.78	-0.25	-0.13	-0.07	-0.24	-0.36	54.63	-5.41	-2.05
2-Nitropropan	55.24	0.02	-0.01	-0.03	0.04	-0.09	56.57	-0.28	1.68
2-Propanol	45.21	-0.23	-0.11	-0.10	-0.21	-0.28	46.13	-3.93	-1.35
Propionsäure	47.25	-0.22	-0.21	-0.21	-0.18	-0.16	48.44	-1.26	0.65
<i>N</i> -Methylacetamid	52.59	-0.35	-0.21	-0.21	-0.33	-0.34	53.87	-6.24	-3.03
<i>N</i> -Methylformamid	38.61	-0.16	-0.13	-0.06	-0.14	-0.20	39.58	-4.03	-1.10
Acetaldehyd	29.51	-0.15	-0.13	-0.12	-0.15	-0.06	30.17	-1.16	0.05
1-Aminobutan	58.56	-0.30	-0.25	-0.23	-0.26	-0.30	59.82	-3.04	0.65
Aceton	44.73	-0.37	-0.23	-0.23	-0.36	-0.28	45.62	-6.41	-3.45
Butan	49.14	-0.11	-0.10	-0.14	-0.09	-0.12	49.96	-1.72	0.98
<i>p</i> -Nitroanilin	103.41	-0.05	0.28	0.40	0.33	-0.27	106.29	-1.65	1.02
Anilin	86.47	-0.24	0.18	0.55	-0.19	-0.31	88.57	-4.02	-0.54
$\Delta_{\text{aver}}$		0.47 %	0.34 %	0.36 %	0.45 %	0.46 %		6.17 %	2.59 %
$\Delta_{\text{max}}$		1.07 %	0.87 %	0.92 %	1.00 %	0.73 %		14.04 %	7.55 %

<sup>a</sup> $\Delta_n$ : Abweichungen der Rechnungen mit `IEXTS=n`.

<sup>b</sup> $\Delta_S$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Einschränkung der Einfachanregungen und `IEXTS=0` für die Zweifachanregungen.

<sup>c</sup> $\Delta_A$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Paarnäherung, d.h. alle Paare wurden mit LCCSD berechnet.

<sup>d</sup> $\Delta_{\text{nr}0}$ ,  $\Delta_{\text{nr}1}$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Orbitalrelaxation und mit `IEXTS=0,1`.

**Tabelle 5.18:** CCSD-Dipolmomente  $\alpha_{yy}$  und die Abweichungen der LCCSD-Dipolmomente davon (in au).

Molekül	$\alpha_{\text{CCSD}}$	$\Delta_0^a$	$\Delta_1^a$	$\Delta_2^a$	$\Delta_S^b$	$\Delta_A^c$	$\alpha_{\text{CCSD,nr}}$	$\Delta_{\text{nr}0}^d$	$\Delta_{\text{nr}1}^d$
3-Pentanon	52.83	-0.06	-0.10	-0.03	-0.03	-0.08	53.72	0.29	2.69
1-Propanol	40.30	-0.09	-0.11	-0.11	-0.06	-0.05	41.06	-0.11	1.89
Propionamid	39.72	-0.01	-0.02	0.00	0.00	-0.06	40.54	-0.17	1.15
2-Aminopropan	45.15	-0.15	-0.19	-0.19	-0.13	-0.11	46.06	-0.18	1.70
2-Methylpropan	47.30	0.04	-0.02	-0.01	0.07	-0.04	48.11	-0.08	2.04
2-Nitropropan	49.73	-0.18	0.01	0.02	-0.14	-0.32	50.52	-4.77	-1.92
2-Propanol	41.07	-0.13	-0.12	-0.12	-0.09	-0.13	41.93	-0.63	1.22
Propionsäure	36.40	-0.04	-0.06	-0.03	-0.03	-0.07	37.12	-0.07	1.06
<i>N</i> -Methylacetamid	38.55	-0.09	-0.08	-0.07	-0.07	-0.06	39.31	-0.10	1.17
<i>N</i> -Methylformamid	29.27	-0.07	-0.04	-0.01	-0.04	-0.11	29.89	-0.59	0.73
Acetaldehyd	23.52	-0.08	-0.01	-0.01	-0.06	-0.09	23.90	-0.31	0.48
1-Aminobutan	54.67	-0.08	-0.16	-0.14	-0.03	-0.09	55.83	0.08	2.90
Aceton	33.60	-0.14	-0.14	-0.09	-0.13	-0.08	34.15	0.00	1.18
Butan	46.62	-0.01	-0.09	-0.14	0.02	0.02	47.35	0.13	2.39
<i>p</i> -Nitroanilin	56.63	-0.40	-0.12	0.07	-0.01	-0.36	57.63	-0.56	0.58
Anilin	51.32	-0.09	0.16	0.58	-0.07	-0.16	52.26	-0.96	0.33
$\Delta_{\text{aver}}$		0.24 %	0.20 %	0.22 %	0.15 %	0.26 %		1.23 %	3.29 %
$\Delta_{\text{max}}$		0.70 %	0.41 %	1.13 %	0.37 %	0.64 %		9.44 %	5.20 %

<sup>a</sup> $\Delta_n$ : Abweichungen der Rechnungen mit `IEXTS=n`.

<sup>b</sup> $\Delta_S$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Einschränkung der Einfachanregungen und `IEXTS=0` für die Zweifachanregungen.

<sup>c</sup> $\Delta_A$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Paarnäherung, d.h. alle Paare wurden mit LCCSD berechnet.

<sup>d</sup> $\Delta_{\text{nr}0}$ ,  $\Delta_{\text{nr}1}$ : Abweichungen der Rechnungen ohne Orbitalrelaxation und mit `IEXTS=0,1`.

**Tabelle 5.19:** CCSD-Dipolmomente  $\alpha_{xx}$  und die Abweichungen der LCCSD-Dipolmomente davon (in au).

Da die Paardomänen  $[iz]$  der diagonalen starken Paare auch für die Einfachanregungen benutzt werden, ist es von Interesse, wie groß der Anteil der Einfachanregungen an den Auswirkungen der Domänenerweiterungen ist. Die einzige Möglichkeit, dies mit dem vorhandenen Programm zu testen, ist, die Einfachanregungen in alle PAOs zuzulassen, während die Zweifachanregungen weiterhin auf die Domänen beschränkt werden ( $\text{IEXTS}=0$ ). Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Spalten, die mit  $\Delta_S$  überschrieben sind, zu finden und zeigen, dass die Behandlung der Einfachanregungen ohne lokale Näherungen kaum eine Verbesserung der Ergebnisse gegenüber der lokalen Standardnäherung ( $\Delta_0$ ) bewirkt. Das bedeutet, dass der Hauptteil der Effekte durch die Domänenerweiterungen von den Zweifachanregungen oder von einer Kombination der Einfach- und Zweifachanregungen stammt.

Der Einfluss der Paarnäherung auf die berechneten Eigenschaften wurde mittels Rechnungen untersucht, bei denen alle Paare mit LCCSD berechnet wurden. Die entsprechenden Abweichungen von den kanonischen Rechnungen sind mit  $\Delta_A$  gekennzeichnet. Der Vergleich der Abweichungen  $\Delta_0$  und  $\Delta_A$  zeigt, dass die Behandlung der schwachen Paare mit MP2 keine signifikanten Fehler verursacht. In manchen Fällen bewirkt die Paarnäherung sogar eine Verbesserung durch Fehlerkompensation mit der Domänennäherung.

Schließlich werden die LCCSD-Ergebnisse mit nicht-relaxierten Orbitalen analysiert. Die Abweichungen dieser Rechnungen mit  $\text{IEXTS}=0,1$  von den entsprechenden kanonischen Rechnungen findet man in den letzten beiden Spalten der Tabellen 5.16–5.19. Im Gegensatz zu den entsprechenden Abweichungen bei den kanonischen Rechnungen mit und ohne Orbitalrelaxation sind die Fehler der LCCSD-Polarisierbarkeiten ohne Orbitalrelaxation sehr groß. Diese Fehler sind so groß, dass die Werte der LCCSD-Polarisierbarkeiten ohne Orbitalrelaxation sogar kleiner als die HF-Polarisierbarkeiten sind. Damit ist LCCSD ohne Orbitalrelaxation nicht zur Berechnung von Polarisierbarkeiten geeignet. Der Effekt der Domänenerweiterung ist in diesem Fall sehr groß und die Fehler  $\Delta_{nr1}$  werden deutlich kleiner. Aber auch bei den Rechnungen mit  $\text{IEXTS}=1$  sind die Fehler durch die fehlende Orbitalrelaxation viel zu groß, um die Methode anwenden zu können.

Diese Ergebnisse kann man folgendermaßen erklären: Im kanonischen CCSD wird das Fehlen der Orbitalrelaxation größtenteils durch den exponentiellen Ansatz der Wellenfunktion ausgeglichen. In der lokalen Methode werden die Anregungen aber auf

die Domänen beschränkt und deshalb kann der  $e^{T_1}$ -Operator die Orbitalrelaxation nur noch eingeschränkt erfassen. Das erklärt auch die große Verbesserung durch das Erweitern der Domänen für die starken Paare. Es fällt auch auf, dass die Abweichungen der Komponenten der LCCSD-Polarisierbarkeiten ohne Orbitalrelaxation in der Richtung der kleineren räumlichen Ausdehnung der Moleküle ebenfalls kleiner sind (siehe Tabelle 5.18 und 5.19). Für die  $\alpha_{xx}$ -Komponente, die die kleinste ist, sind diese Abweichungen teilweise unter 1.0 au. Das folgt aus der Tatsache, dass die Domänen in dieser Richtung vollständiger sind und die fehlende Orbitalrelaxation in dieser Richtung von dem lokalen CCSD besser ausgeglichen werden kann.

Die LCCSD-Dipolmomente sind nicht so sensitiv in Bezug auf die fehlende Orbitalrelaxation und die Abweichungen  $\Delta_{nr0}$  und  $\Delta_{nr1}$  in Tabelle 5.16 sind deutlich kleiner.

Um die Einflüsse der starken und schwachen Paare detaillierter zu untersuchen, werden die Beiträge dieser Paare zu den  $\alpha_{zz}$ -Komponenten der LCCSD-Polarisierbarkeiten mit Orbitalrelaxation aufgeschlüsselt (siehe Tabelle 5.20). Die Größen  $\alpha_{S_n}$  mit  $n = 1, 2, 3$  sind die Beiträge der starken Paare bei den Rechnungen mit `IEXTS=n`. Die  $\alpha_{W_m}$  mit  $m = 1, 2, 3 \dots$  sind die Beiträge der schwachen Paare ( $ij$ ), bei denen  $[i]$  und  $[j]$  genau  $m$  Bindungen voneinander entfernt sind. Diese Rechnungen wurden mit `IEXTS=0` durchgeführt. Die Beiträge der einzelnen Paare zur Polarisierbarkeit wurden mittels der Dreipunkteformel aus den Energiebeiträgen des entsprechenden Paares bei verschiedenen elektrischen Feldern bestimmt. Die Anzahl der Paare  $N_m$  in den einzelnen Paarklassen sind in Tabelle 5.14 aufgeführt.

In Tabelle 5.20 kann man erkennen, dass nicht nur die Beiträge der starken Paare wichtig sind, sondern auch die der schwachen Paare, die in der gleichen Größenordnung sind. Dabei sind die schwachen Paare mit  $m \leq 2$  die, die am meisten beitragen. Der Beitrag  $\alpha_{W_3}$  ist bei manchen Molekülen noch relevant. Bei dem größten Molekül, *p*-Nitroanilin, ist der Beitrag  $\alpha_{W_5}$  sehr klein,  $\alpha_{W_4}$  ist aber noch nicht vernachlässigbar. Bei 3-Pentanon und 1-Aminobutan sind diese Beiträge  $\alpha_{W_4}$  schon sehr klein.

5.4 Lokale CCSD-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten

Molekül	$\alpha_{S0}^a$	$\alpha_{S1}$	$\alpha_{S2}$	$\alpha_{W1}^b$	$\alpha_{W2}$	$\alpha_{W3}$	$\alpha_{W4}$	$\alpha_{W\geq 5}$
3-Pentanon	-5.59 -0.0874	-6.11 -0.0955	-6.04 -0.0944	6.06 0.1443	1.51 0.0398	1.10 0.0613	0.15 0.0171	
1-Propanol	0.27 0.0074	0.47 0.0128	0.46 0.0124	1.38 0.0512	0.35 0.0192	0.09 0.0100		
Propionamid	1.61 0.0244	1.78 0.0270	1.82 0.0275	1.94 0.0692	0.53 0.0314	0.02 0.0023		
2-Aminopropan	0.87 0.0236	1.05 0.0284	1.06 0.0287	1.52 0.0562	1.04 0.0385			
2-Methylpropan	-0.51 -0.0138	-0.39 -0.0105	-0.33 -0.0089	1.30 0.0483	0.70 0.0258			
2-Nitropropan	-0.52 -0.0080	-0.46 -0.0071	-0.42 -0.0065	2.23 0.0532	1.38 0.0265	0.11 0.0090		
2-Propanol	0.04 0.0011	0.20 0.0053	0.25 0.0068	1.21 0.0447	0.55 0.0203			
Propionsäure	1.51 0.0228	1.57 0.0238	1.62 0.0245	1.45 0.0519	0.56 0.0332	0.06 0.0063		
N-Methylacetamid	3.03 0.0552	3.30 0.0599	3.28 0.0597	0.74 0.0216	0.58 0.0251	0.12 0.0148		
N-Methylformamid	3.72 0.0908	3.89 0.0948	3.91 0.0953	0.40 0.0200	0.30 0.0217	0.06 0.0193		
Acetaldehyd	1.08 0.0385	1.15 0.0412	1.18 0.0423	0.56 0.0402	0.04 0.0127			
1-Aminobutan	-0.85 -0.0185	-0.52 -0.0113	-0.36 -0.0079	2.78 0.0772	0.64 0.0237	0.26 0.0146	0.05 0.0058	
Aceton	0.88 0.0237	1.09 0.0296	1.02 0.0274	1.00 0.0385	0.11 0.0074			
Butan	-1.14 -0.0308	-0.91 -0.0247	-0.86 -0.0233	1.90 0.0703	0.54 0.0301	0.23 0.0256		
<i>p</i> -Nitroanilin	0.98 0.0064	1.24 0.0081	1.70 0.0111	5.01 0.0522	1.12 0.0193	0.32 0.0322	0.94 0.0672	0.17 0.0084
Anilin	2.92 0.0261	3.25 0.0290	3.71 0.0332	0.96 0.0252	0.35 0.0231	0.03 0.0042		

<sup>a</sup> $\alpha_{Sn}$ : Beiträge der starken Paare für IEXTS= $n$ . Die erste Zeile ist jeweils der gesamte Beitrag, die zweite Zeile der Beitrag pro Paar.

<sup>b</sup> $\alpha_{Wm}$ : Beiträge der schwachen Paare, abhängig von der Zahl  $m$  zwischen den Orbitalen.

**Tabelle 5.20:** CCSD-Dipolmomente  $\alpha_{zz}$  und die Abweichungen der LCCSD-Dipolmomente davon (in au).

In Molpro werden standardmäßig die Paare mit  $5 \leq m < 7$  als entfernte Paare definiert und die mit  $m \geq 8$  als weit entfernte (siehe Abschnitt 3.3.2). Die Moleküle hier sind zu klein, um definitive Aussagen machen zu können, welchen Einfluss das Vernachlässigen der weit entfernten Paare auf die Polarisierbarkeiten hat. Das Hauptziel war, die Effekte der Paar- und Domänennäherung zu untersuchen, wobei die Größe der Moleküle durch die CCSD-Rechnungen limitiert ist. Aus der Tendenz der Größe der Beiträge lässt sich abschätzen, dass die weit entfernten Paare keinen nennenswerten Beitrag mehr liefern.

In Tabelle 5.21 sind die Nicht-Diagonalelemente der Polarisierbarkeitstensoren angegeben, die mit kanonischen HF-, MP2- und CCSD-Rechnungen bestimmt wurden, sowie die Abweichungen der LCCSD-Werte mit `IEXTS=0,1` von den entsprechenden kanonischen. Die lokalen Rechnungen, die hier betrachtet werden, sind die, die bei den Diagonalelementen die besten Ergebnisse lieferten. Im allgemeinen sind die Abweichungen durch die lokalen Näherungen klein, auch dann, wenn die Korrelationsbeiträge groß sind. Ausnahmen bilden Propionamid und Propionsäure, bei denen die Abweichung etwas größer ist. Diese Abweichungen sind aber nicht größer als die der Diagonalelemente.

Die Größe der Nicht-Diagonalelemente und der Einfluss der Elektronenkorrelation ist von der Orientierung der Moleküle abhängig, die der Literatur [97] entnommen wurden.

## 5.5 Anwendbarkeit der lokalen Methoden zur Berechnung von Eigenschaften

In Abschnitt 5.3.2 wurde abgeschätzt, wie genau die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten mit den kanonischen Methoden bestimmt werden können. Die MP2- und CCSD-Werte weichen im allgemeinen um 1–3 % von den CCSD(T)-Werten ab. Um die Eigenschaften mit der CCSD(T)-Methode auf 1–2 % genau zu berechnen, muss ein großer Basissatz verwendet und die Nullpunktsschwingungskorrektur einbezogen werden. Auch der Einfluss der Geometrieoptimierung ist nicht unerheblich. Im Fall der Polarisierbarkeiten ergibt sich beim Vergleich mit experimentellen Daten das Problem, dass diese selbst nicht sehr genau sind.

Molekül	Komponente	HF	MP2	CCSD	$\Delta_0^a$	$\Delta_1^a$
1-Propanol	$\alpha_{zx}$	0.38	0.13	0.18	0.02	0.01
	$\alpha_{yx}$	-0.76	-0.75	-0.70	-0.01	-0.03
	$\alpha_{zy}$	-0.88	-0.93	-0.91	0.00	-0.01
Propionamid	$\alpha_{zy}$	-0.17	-0.30	-0.17	0.38	0.35
2-Aminopropan	$\alpha_{zx}$	0.26	0.33	0.31	0.06	0.09
2-Nitropropan	$\alpha_{zy}$	-2.73	-1.65	-2.40	-0.06	-0.04
2-Propanol	$\alpha_{zx}$	-0.49	-0.70	-0.64	0.04	0.01
	$\alpha_{zy}$	-0.90	-0.71	-0.73	-0.04	-0.03
	$\alpha_{yx}$	-0.47	-0.56	-0.53	-0.01	-0.02
Propionsäure	$\alpha_{zy}$	0.21	0.16	0.14	-0.16	-0.18
<i>N</i> -Methylacetamid	$\alpha_{zy}$	3.64	4.39	4.33	-0.04	-0.04
<i>N</i> -Methylformamid	$\alpha_{zy}$	1.00	1.23	1.00	-0.07	-0.01
Acetaldehyd	$\alpha_{zy}$	-0.66	-0.24	-0.44	-0.02	0.02
1-Aminobutan	$\alpha_{zx}$	-0.14	-0.84	-0.73	0.03	0.03
	$\alpha_{yx}$	1.35	1.68	1.60	-0.05	-0.03
	$\alpha_{zy}$	0.15	-0.18	-0.14	-0.02	-0.03
Butan	$\alpha_{zy}$	-0.14	-0.01	-0.09	0.00	-0.02

<sup>a</sup> $\Delta_n$ : Abweichungen der Rechnungen mit IEXTS= $n$ .

**Tabelle 5.21:** Nicht-Diagonalelemente der mit kanonischen und lokalen Methoden berechneten Polarisierbarkeitstensoren (in au).

Beim Vergleich der MP2-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten in Abschnitt 5.3.3 wurden mittlere Fehler von ca. 6 % gegenüber den experimentellen Werten gefunden. Diese Abweichung entspricht dem, was man nach der Diskussion in Abschnitt 5.3.2 erwartet.

Vergleicht man die LMP2-Werte mit kanonischen, so sind im allgemeinen schon die Abweichungen der Rechnungen mit Standarddomänen kleiner als 1 %, wobei Styrol aufgrund des großen konjugierten Systems eine Ausnahme bildet. Die Erweiterung der Domänen bewirkt eine systematische Verringerung der Abweichungen.

Die Abweichungen der LCCSD-Werte ohne Paarnäherung von den kanonischen sind etwas größer als die Abweichungen der LMP2-Werte. Die Abweichung der LCCSD-Werte durch die Domänennäherung ist größer, da bei diesen Rechnungen ein kleinerer

Basissatz verwendet wurde (siehe Kapitel 6).

Die Paarnäherung hat keinen großen Einfluss auf die berechneten Eigenschaften. Teilweise wird der Fehler der Domänennäherung durch den der Paarnäherung kompensiert, so dass die LCCSD-Rechnungen mit Paarnäherung weniger von den kanonischen abweichen.

Die Fehler der MP2- und CCSD-Methode und das Vernachlässigen andere Effekte, wie die Nullpunktsschwingungskorrektur, summieren sich auf ca. 6 %. Die Fehler durch die lokalen Näherungen sind dagegen deutlich kleiner und können durch die Erweiterung der Domänen weiter verringert werden. Damit steht der Anwendung der lokalen Methoden für die Berechnung von Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten nichts im Wege.

# 6 Reaktionsenergien

## 6.1 Experimentelle Reaktionsenergien

Die experimentellen Reaktionsenthalpien wurden aus experimentell ermittelten Standardbildungsenthalpien berechnet. Um die berechneten Reaktionsenergien mit den experimentellen Reaktionsenthalpien vergleichen zu können, muss die Nullpunktschwingungsenergie (*zero point vibrational energy*, ZPVE) sowie die Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie bei 298.15 K berücksichtigt werden. In die thermischen Korrekturen geht außerdem die Volumenarbeit ein.

Die experimentellen Reaktionsenthalpien, die Nullpunktsschwingungsenergien und die thermischen Korrekturen wurden der vorausgegangenen Diplomarbeit [45] entnommen. Die Diplomarbeit entstand im Rahmen eines gemeinsamen Projekts mit Ansgar Schäfer von der BASF AG.

Von Ansgar Schäfer wurden die Standardbildungsenthalpien aus Literaturwerten [99, 100] zusammengestellt und die Nullpunktsschwingungsenergien und die thermischen Korrekturen aus Zustandssummen berechnet. Die harmonischen Frequenzen für die Nullpunktsschwingungsenergien und den Schwingungsanteil in der Zustandssumme wurden mittels RI-DFT-Rechnungen mit dem BP86-Funktional und SV(P)-Basis [101] bestimmt. Diese Rechnungen, die im weiteren DFT/BP86 genannt werden, wurden mit dem Turbomole-Programm durchgeführt. Die experimentellen Reaktionsenthalpien und Korrekturen, die mit diesen Werten bestimmt wurden, sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Aus den experimentellen Reaktionsenthalpien wurden mit Hilfe dieser Korrekturen die Werte bei 0 K ohne Nullpunktsschwingungsenergien berechnet. Wenn im folgenden von experimentellen Reaktionsenergien gesprochen wird, handelt es sich um diese Werte.

**Tabelle 6.1:** Die experimentellen Reaktionsenthalpien bei Standardbedingungen  $\Delta_r H^0$ , die Beiträge der Nullpunktsschwingungsenergien  $\Delta_r E_{ZPVE}$  und thermische Korrekturen  $\Delta_r H_T = \Delta_r H^0 - \Delta_r H(0\text{ K})$

	$\Delta_r H^0$	$\Delta_r E_{ZPVE}$	$\Delta_r H_T$	
1	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	-41.62	8.34	-1.91
2	$\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HCHO}$	0.46	6.95	-1.77
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-83.01	3.19	0.05
4	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_4$	-15.41	2.74	0.00
5	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	-32.76	8.58	-1.89
6	$\text{HCHO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-22.12	9.00	-1.84
7	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-16.35	8.82	-1.84
8	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow t\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-37.43	8.26	-2.10
9	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow c\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-36.62	8.27	-2.25
10	$\text{Benzol} + \text{H}_2 \longrightarrow 1,3\text{-Cyclohexadien}$	5.18	7.20	-1.67
11	$\text{Benzol} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{Cyclohexan}$	-49.21	23.97	-5.35
12	$\text{Cyclohexen} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Cyclohexan}$	-28.29	8.24	-1.82
13	$\text{Pyridin} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{-Methylpyrrol}$	-15.86	7.24	-1.55
14	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-9.83	-2.29	-0.12
15	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	-36.13	4.83	-1.86
16	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-10.85	5.30	-1.79
17	$\text{Pyrrol} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Furan} + \text{NH}_3$	12.63	0.38	-0.10
18	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-23.35	4.87	-1.50
19	$\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2\text{O}$	19.40	-2.34	0.38
20	$\text{CO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{HCONH}_2$	-7.10	4.12	-1.65
21	$\text{HCOOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{HCONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.83	-0.68	0.21
22	$\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	-179.88	-4.94	1.89
23	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.48	-1.12	0.29
24	$\text{HNCO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2$	-17.48	5.40	-1.65
25	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-92.84	0.90	-0.07
26	$\text{CH}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-292.70	-7.93	3.63
27	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-50.35	0.71	-0.17
28	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-66.67	-5.62	1.89
29	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	-88.75	0.85	0.05
30	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-145.89	-5.63	1.96
31	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-73.70	5.58	-1.67
32	$\text{THF} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \gamma\text{-Butyrolacton} + 3\text{H}_2\text{O}$	-151.83	-5.17	2.25

Tabelle 6.1: Fortsetzung

	$\Delta_r H^0$	$\Delta_r E_{\text{ZPVE}}$	$\Delta_r H_T$
33 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O} + \text{HCHO} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{CO}$	-1.68	2.58	-0.55
34 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCN} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	-42.55	4.86	-1.43
35 $\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{HCOOCH}_3$	-10.91	3.85	-1.55
36 $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-4.64	-0.95	0.31
37 $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	16.83	-4.65	1.74
38 $t\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	2.51	0.23	-0.21
39 $c\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \longrightarrow t\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-0.81	-0.01	0.14
40 $2 \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	-25.18	4.44	-1.53
41 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{Cyclohexen}$	-39.64	6.56	-1.84
42 $\text{CH}_3\text{NO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$	2.13	-0.93	0.24
43 Pyrazol $\longrightarrow$ Imidazol	-11.11	0.13	-0.02
44 1,3-Cyclohexadien $\longrightarrow$ 1,4-Cyclohexadien	0.05	-0.22	0.07
45 $\text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S}$	-16.24	-4.18	-0.19
46 $\text{SO}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{CO}$	43.92	-1.09	0.14
47 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-48.92	-0.19	0.07
48 Furan + $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow$ Thiophen + $\text{H}_2\text{O}$	-17.08	1.36	0.19
49 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	-27.39	5.44	-1.60
50 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	-29.86	-1.73	0.17
51 $\text{CO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{COCl}_2$	-26.17	2.64	-1.19
52 $\text{COCl}_2 + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2 + 2 \text{HCl}$	-25.83	-0.70	-0.33

Die experimentellen Standardbildungsenthalpien wurden im allgemeinen mit einer „chemischen“ Genauigkeit von ca. 1 kcal/mol bestimmt. Deshalb kann von einer guten Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen gesprochen werden, wenn die Abweichungen in der Größenordnung von 1 kcal/mol sind. Bei diesen Abweichungen kann dann nicht mehr unterschieden werden, ob der Fehler von den Experimenten oder den Rechnungen stammt.

In der Diplomarbeit [45] fielen vier Reaktionen auf, bei denen die berechneten Reaktionsenergien sehr weit von den experimentellen Werten abweichen, auch wenn große Basissätze verwendet werden und die Nullpunktsschwingungsenergien mit MP2 statt mit DFT/BP86 berechnet werden. Die Reaktionen sind die mit den Nummern 19, 24, 49 und 50 in Tabelle 6.1. Als die problematischen Moleküle in den Reaktionen

können Isocyanensäure (HNCO) und Vinylchlorid ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ) identifiziert werden, da alle anderen Moleküle der vier Reaktionen auch in anderen Reaktionen vorkommen, bei denen keine auffällige Abweichung auftritt.

In der Literatur findet man für HNCO eine Arbeit von Schuurman et al. [102], die mit sehr genauen *ab initio*-Rechnungen die experimentellen Werte von Zyrianov et al [103] bestätigt. Die von Schuurman et al. berechnete Standardbildungsenthalpie von HNCO beträgt  $-27.6$  kcal/mol, die von Zyrianov et al. gemessene  $-27.8 \pm 0.4$  kcal/mol. In dieser Arbeit wird deshalb  $\Delta_f H^0 = -27.8$  kcal/mol als experimenteller Wert für HNCO statt dem Wert von  $\Delta_f H^0 = -24.3$  kcal/mol aus [99] verwendet.

Für die Standardbildungsenthalpie von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  findet man in der Literatur [104–112] Werte von  $5.0$  kcal/mol bis zu  $9.1$  kcal/mol. In der Diplomarbeit wurde der Wert  $\Delta_f H^0 = 8.4$  kcal/mol verwendet, der dem Tabellenwerk [99] entnommen wurde. Um entscheiden zu können, welche experimentellen Werte zutreffen, wurden in Zusammenarbeit mit Michael Harding und Jürgen Gauß sehr genaue Rechnungen nach dem HEAT-Schema [113, 114] für die Moleküle der Reaktionen 49 und 50 durchgeführt [46]. Diese Rechnungen werden im Abschnitt 6.6 beschrieben. Nach diesem Schema können Standardbildungsenthalpien mit einer Unsicherheit von weniger als  $0.25$  kcal/mol ( $1$  kJ/mol) bestimmt werden. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist eine Standardbildungsenthalpie von  $5.30$  kcal/mol im Falle des Vinylchlorids. Deshalb wird in dieser Arbeit der Wert  $\Delta_f H^0 = 5.3$  kcal/mol von Manion [112] als experimentelle Standardbildungsenthalpie von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  verwendet.

## 6.2 Nullpunktsschwingungsenergien und thermische Korrekturen

Wie bereits erwähnt, müssen beim Vergleich der experimentellen Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^0 = \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$  mit Daten aus quantenchemischen Rechnungen die Nullpunktsschwingungsenergien  $E_{\text{ZPVE}}$  und die thermischen Korrekturen  $H_T = \Delta_f H^0(T) - \Delta_f H^0(0 \text{ K})$  berücksichtigt werden.

Werden in der Literatur Standardbildungsenthalpien aus experimentellen Daten bei  $0 \text{ K}$  angegeben, dann ist nicht die Standardbildungsenthalpie bei  $298.15 \text{ K}$  abzüglich der thermischen Korrekturen angegeben, sondern wird entsprechend  $\Delta_f H^0$  berechnet.

Das heißt, die Standardbildungsenthalpien der Elemente im stabilsten Zustand die bei 298.15 K als null definiert werden, werden auch bei 0 K als null definiert. In diesem Kapitel wird die Standardbildungsenthalpie bei 0 K, wie sie in der Literatur definiert ist, als  $\Delta_f H^0(0 \text{ K})$  bezeichnet.  $\Delta_f H(0 \text{ K})$  ist die Standardbildungsenthalpie bei 298.15 K, von der die thermische Korrektur abgezogen wurde. Dieser Unterschied wird in Abschnitt 6.6 wichtig, wenn mit Literaturwerten von  $\Delta_f H^0(0 \text{ K})$  verglichen wird. Im Fall der Reaktionsenergien ist dieser Unterschied natürlich unerheblich, da dieser durch die Differenzbildung eliminiert wird.

In der harmonischen Näherung wird die Nullpunktsschwingungsenergie

$$E_{\text{ZPVE}} = \sum_i \frac{1}{2} h c \nu_i \quad (6.1)$$

aus den harmonischen Frequenzen  $\nu_i$  in  $\text{cm}^{-1}$  mit der Planckschen Konstante  $h$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  bestimmt.

Die thermischen Korrekturen wurden, wie in [115] beschrieben, aus Zustandssummen gebildet. In die molare Zustandssumme

$$E_T = E_T^{\text{trans}} + E_T^{\text{rot}} + E_T^{\text{vib}} \quad (6.2)$$

gehen die Translationsenergie  $E_T^{\text{trans}}$ , die Rotationsenergie  $E_T^{\text{rot}}$  und die Schwingungsenergie  $E_T^{\text{vib}}$  ein. In die Translationsenergie und die Rotationsenergie geht je einmal  $1/2RT$  pro Freiheitsgrad ein, wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante ist. Die Schwingungsenergie wird nach der Formel

$$E_T^{\text{vib}} = RT \sum_i \frac{\frac{h c \nu_i}{k_B T}}{\exp\left(\frac{h c \nu_i}{k_B T}\right) - 1} \quad (6.3)$$

aus den harmonischen Schwingungsfrequenzen  $\nu_i$  in  $\text{cm}^{-1}$  mit der Boltzmannkonstante  $k_B$  bestimmt. Bei der Berechnung der Schwingungsenergie wurden harmonische Frequenzen unter  $500 \text{ cm}^{-1}$ , die einer Torsionsschwingung zugeordnet werden können, nicht berücksichtigt, sondern durch eine Rotation, deren Energie  $1/2RT$  entspricht, ersetzt [115].

Außerdem muss in den thermischen Korrekturen

$$H_T = \Delta_f H^0(T) - \Delta_f H(0 \text{ K}) = E_T + pV \quad (6.4)$$

die molare Volumenarbeit berücksichtigt werden, die  $pV = RT$  beträgt, wobei man von einem idealen Gasverhalten ausgeht.

### 6.3 Allgemeines

In der vorangegangenen Diplomarbeit [45] wurden die von Ansgar Schäfer mit DFT/BP86 optimierten Molekülgeometrien für die *single-point*-Rechnungen mit den lokalen und kanonischen Korrelationsmethoden verwendet. Für die Korrelationsmethoden wurde der cc-pVTZ-Basissatz von Dunning [86] ohne die *d*-Funktionen an den H-Atomen verwendet. Dieser Basissatz wird im weiteren cc-pVTZ(f/p) genannt. In dieser Arbeit sollten die Rechnungen mit größeren Basissätzen durchgeführt werden, um die Genauigkeit gegenüber den experimentellen Werten zu verbessern. Da es nicht sicher ist, ob die DFT/BP86-Geometrien genau genug sind, wurden die Geometrien, die in dieser Arbeit verwendet wurden, mit kanonischem MP2 und dem Dunning-schen *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz [90] optimiert. Zum Vergleich der unterschiedlich optimierten Geometrien wurden die CCSD(T)/cc-pVTZ(f/p)-Rechnungen aus [45] mit den neuen MP2-Geometrien wiederholt.

Die Reaktionsenergien, die unter Verwendung der MP2-Geometrien berechnet wurden, weichen von denen, für die die DFT/BP86-Geometrien verwendet wurden, im Mittel um 0.27 kcal/mol mit einer Standardabweichung von 0.51 kcal/mol ab. Die Abweichung der Rechnungen mit MP2-Geometrien von den experimentellen Werten beträgt im Mittel 1.84 kcal/mol mit einer Standardabweichung von 1.90 kcal/mol, die der Rechnungen mit DFT/BP86-Geometrien beträgt im Mittel 1.96 kcal/mol mit einer Standardabweichung von 2.05 kcal/mol. Die Unterschiede zwischen den Rechnungen mit den beiden verschiedenen Strukturen sind zu gering verglichen mit den Fehlern der CCSD(T)/cc-pVTZ(f/p)-Rechnungen, die vor allem von dem kleinen Basissatz herrühren, um eine eindeutige Aussage über die Qualität der Strukturen zu machen.

Die größten Abweichungen zwischen den CCSD(T)-Rechnungen mit MP2-Geometrien und den entsprechenden Rechnungen mit DFT/BP86-Geometrien von 2.31 kcal/mol und 2.85 kcal/mol treten bei den Reaktionen 24 und 52 auf. Bei diesen beiden Reaktionen betragen die Abweichungen der CCSD(T)-Rechnungen, die mit DFT/BP86-Strukturen durchgeführt wurden, von den experimentellen Reaktionsenergien 4.09 kcal/mol und 2.50 kcal/mol. Die Abweichungen der CCSD(T)-Rechnungen, die mit MP2-Strukturen durchgeführt wurden, betragen dagegen nur 1.78 kcal/mol und -0.35 kcal/mol. Ein weiterer Punkt, der gegen die DFT/BP86-Geometrien spricht, ist die

zu lange Bindungslänge von 77.0 pm bei H<sub>2</sub>. Der experimentelle Wert beträgt 74.1 pm [116], der mit MP2 berechnete beträgt 73.7 pm.

Aufgrund dieser Überlegungen wurden die CCSD(T)-Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit auf der Grundlage der MP2-Strukturen durchgeführt.

Die kanonischen und lokalen MP2-, CCSD- und CCSD(T)-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Molpro [25] durchgeführt. Da in Molpro keine analytischen zweiten Ableitungen der MP2-Energie nach den Kernkoordinaten möglich sind, wurden die zweiten Ableitungen für die Frequenzrechnungen in Abschnitt 6.4.2 numerisch aus den analytisch bestimmten Gradienten gebildet.

In den folgenden Abschnitten werden Differenzen aus den berechneten Reaktionsenergien untereinander und Differenzen zwischen den berechneten Reaktionsenergien und den experimentellen Werten ermittelt. Wenn im folgenden mit den experimentellen Reaktionsenergien verglichen wird, wird immer von den Reaktionsenthalpien ausgegangen, bei denen bereits die thermischen Korrekturen und die Nullpunktsschwingungsenergie berücksichtigt wurden.

Die Abweichungen der berechneten Reaktionsenergien voneinander und die Fehler gegenüber den experimentellen Werten werden anhand von mittleren absoluten Fehlerbeträgen  $\Delta_{\text{mittel}}$  und von Standardabweichungen  $\sigma$  diskutiert. Damit die Unterschiede zwischen verschiedenen Rechnungen leichter erfasst werden können, werden  $\Delta_{\text{mittel}}$  und  $\sigma$  graphisch als Gaußkurve dargestellt. Die Lage des Maximums auf der  $x$ -Achse entspricht dabei dem mittleren Fehler, die Halbwertsbreite entspricht der Standardabweichung.

### 6.3.1 Verwendete Basissätze

Es wurden die korrelationskonsistenten *cc-pVnZ*-Basissätze und die durch diffuse Funktionen erweiterten *aug-cc-pVnZ*-Basissätze von Dunning [86, 91, 117] verwendet. Für die Elemente der 3. Periode, Schwefel und Chlor, wurden die durch eine harte *d*-Funktion erweiterten *cc-pV(n+d)Z*- und *aug-cc-pV(n+d)Z*-Basissätze [90] verwendet. Es hat sich herausgestellt, dass vor allem diffuse *s*- und *p*-Funktionen bei der Berechnung von Reaktionsenergien wichtig sind (siehe Abschnitt 6.4.1 und 6.4.2). Deshalb

wurde ein neuer Basissatz konstruiert, indem zu dem cc-pV(T+d)Z-Basissatz die diffusen  $s$ - und  $p$ -Funktionen des  $aug$ -cc-pV(T+d)Z-Basissatzes hinzugefügt wurden. Dieser Basissatz wird im folgenden  $aug[sp]$ -cc-pV(T+d)Z genannt.

### 6.3.1.1 Basissatzextrapolation

Die Korrelationsenergie der CCSD(T)-Rechnungen wurde nach der Formel

$$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^n = \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^\infty + \frac{a}{n^3} \quad (6.5)$$

aus [118] zum Basissatzlimit extrapoliert.  $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^n$  ist die Korrelationsenergie, die mit dem  $aug$ -cc-pV( $n$ +d)Z-Basissatz berechnet wurde. Die Energie am Basissatzlimit  $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^\infty$  und der Parameter  $a$  können aus zwei Korrelationsenergien mit  $n_1$  und  $n_2 = n_1 + 1$  berechnet werden. Die so extrapolierten Energien werden in dieser Arbeit mit  $aug$ -cc-pV( $n_1$ +d: $n_2$ +d)Z gekennzeichnet.

Die Gesamtenergie ist dann die Summe der Hartree-Fock-Energie und der extrapolierten CCSD(T)-Korrelationsenergie:

$$E = E_{\text{HF}}^n + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^\infty . \quad (6.6)$$

Falls nichts anderes angegeben ist, wird in dieser Arbeit die Hartree-Fock-Energie eingesetzt, die mit dem größeren der beiden Basissätze, die für die Extrapolation verwendet wurden, berechnet wurde. In manchen Fällen wurde auch die Energie aus HF-Rechnungen mit einer noch größeren Basis eingesetzt, das wird dann aber explizit an der entsprechenden Stelle erwähnt.

In Abschnitt 6.6 werden auch extrapolierte Hartree-Fock-Energien  $E_{\text{HF}}^\infty$  eingesetzt. Das Basissatzlimit der Hartree-Fock-Energie wird nach der Extrapolationsformel

$$E = E_{\text{HF}}^n = E_{\text{HF}}^\infty + a \exp(-bn) , \quad (6.7)$$

die von Feller [119] eingeführt wurde, bestimmt. Dazu werden drei HF-Energien benötigt, die mit drei verschiedenen Basissätzen mit aufsteigendem  $n$  berechnet wurden. Aus diesen drei Energien können dann die Parameter  $a$  und  $b$  sowie die Energie am Basissatzlimit  $E_{\text{HF}}^\infty$  bestimmt werden.

Die Korrelationsenergien der MP2-Rechnungen wurden auf die gleiche Weise wie die der CCSD(T)-Rechnungen extrapoliert und werden nach demselben Schema bezeichnet.

### 6.3.1.2 Fitting-Basissätze

Für die Rechnungen mit *density-fitting* wurden die Auxiliärbasen von Weigend, Köhn und Hättig [120, 121] verwendet. In Tabelle 6.2 sind die Kombinationen aus AO-Basissätzen und Auxiliärbasis, die verwendet wurden, aufgeführt. Für die DF-SCF-Rechnungen wurden die mit JKFIT bezeichneten Basissätze verwendet. Für die DF-MP2- und DF-CCSD-Rechnungen wurden entsprechend die MP2FIT und CCSDFIT genannten Basissätze verwendet.

	AO-Basissatz		
	<i>aug[sp]</i> -cc-pV(T+d)Z	<i>aug-cc</i> -pV(T+d)Z	<i>aug-cc</i> -pV(Q+d)Z
JKFIT	VTZ-jkfit	VTZ-jkfit	VQZ-jkfit
MP2FIT	<i>sp</i> : AVTZ-mp2fit	AVTZ-mp2fit	AVQZ-mp2fit
	<i>dfg</i> : VTZ-mp2fit		
CCSDFIT	<i>sp</i> : AVQZ-mp2fit	AVQZ-mp2fit	AV5Z-mp2fit
	<i>dfgh</i> : VQZ-mp2fit		

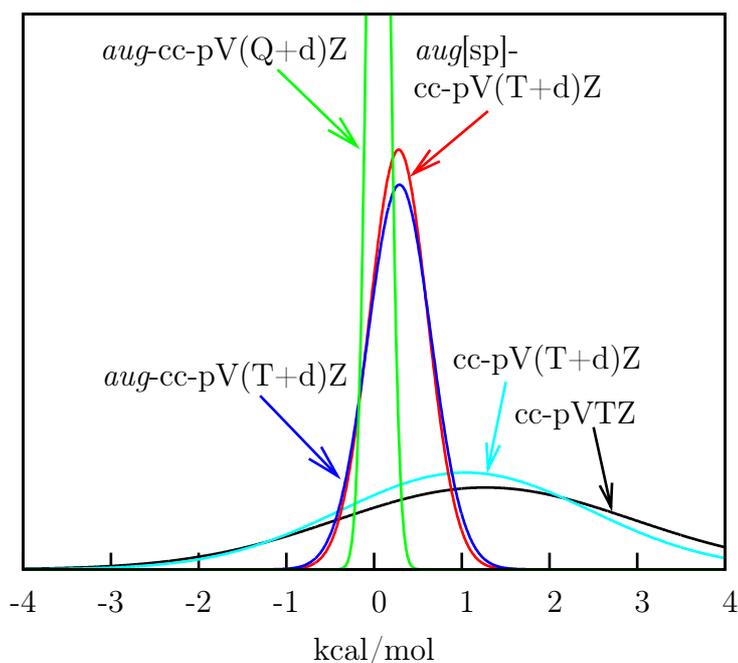
**Tabelle 6.2:** Für die Rechnungen mit *density-fitting* verwendete AO-Basissätze und die zugehörigen Fitting-Basissätze.

## 6.4 Kanonische Rechnungen

### 6.4.1 Basissatzabhängigkeit der Hartree-Fock-Rechnungen

In Abbildung 6.1 ist die Abhängigkeit der mit Hartree-Fock berechneten Reaktionsenergien vom verwendeten Basissatz dargestellt. Dazu wurden die Abweichungen der Rechnungen mit den verschiedenen erweiterten und nicht erweiterten Basissätzen von den Rechnungen mit dem größten Basissatz, *aug-cc-pV(5+d)Z*, aufgetragen. Die Abweichung der Rechnungen mit *cc-pV(T+d)Z* beträgt im Mittel  $\Delta_{\text{mittel}} = 1.04$  kcal/mol mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 1.43$  kcal/mol (siehe Tabelle B.1 im Anhang B.1). Die etwas größere Abweichung der Rechnungen mit dem *cc-pVTZ*-Basissatz ohne die harten *d*-Funktionen für Schwefel und Chlor resultiert von allem aus den sehr großen Abweichungen bei den Reaktionen mit Schwefel, die in Tabelle 6.3 aufgeführt sind.

Die Rechnungen mit dem *aug[sp]*-cc-pV(T+d)Z-Basissatz weichen deutlich weniger von den Rechnungen mit dem *aug-cc-pV(5+d)Z*-Basissatz ab ( $\Delta_{\text{mittel}} = 0.28$  kcal/mol,  $\sigma = 0.33$  kcal/mol) und die Abweichung der Rechnungen mit dem *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz ist fast gleich. Die Rechnungen mit dem *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz weichen nur noch sehr wenig von denen mit *aug-cc-pV(5+d)Z*-Basissatz ab.



**Abbildung 6.1:** Die Abweichung der HF-Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen von den HF-Rechnungen mit *aug-cc-pV(5+d)Z*-Basis.

	cc-pVTZ	cc-pV(T+d)Z
$\text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S}$	-3.06	-2.77
$\text{SO}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{CO}$	4.98	0.02
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	6.09	1.13
$\text{Furan} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{Thiophen} + \text{H}_2\text{O}$	2.42	1.73

**Tabelle 6.3:** Die Abweichung der HF-Energien der Reaktionen mit Schwefel von den entsprechenden HF-Rechnungen mit *aug-cc-pV(5+d)Z*-Basissatz (in kcal/mol).

Die diffusen Basisfunktionen sind also nicht nur für die Korrelationsmethoden wichtig, sondern auch schon für die Hartree-Fock-Rechnung. Der recht große Fehler von  $\Delta_{\text{mittel}} = 2.3 \text{ kcal/mol}$  ( $\sigma = 2.2 \text{ kcal/mol}$ ), mit dem die CCSD(T)/cc-pVTZ(f/p)-Rechnungen der vorangegangenen Diplomarbeit [45] behaftet sind, resultiert also teilweise schon aus der Hartree-Fock-Rechnung.

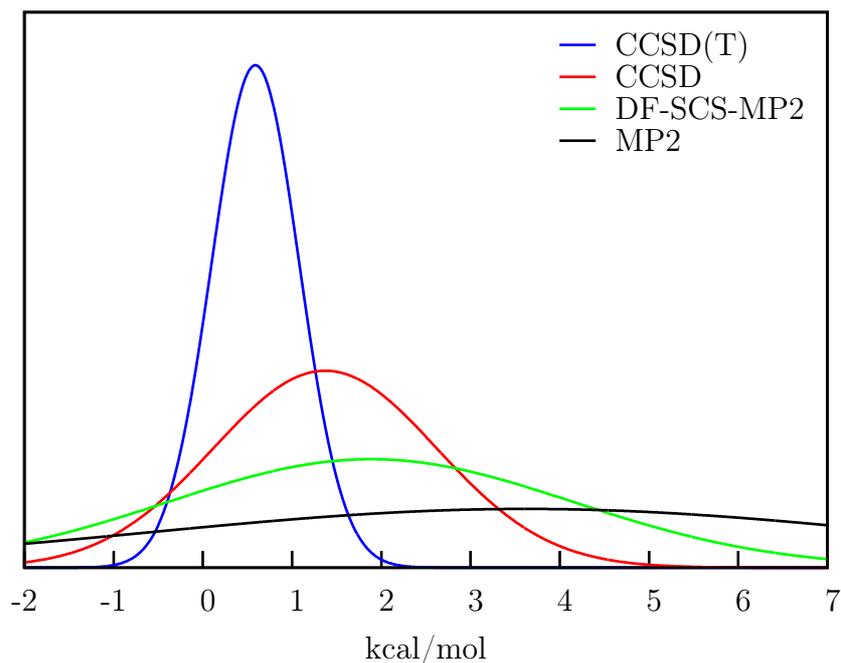
Wie in Abschnitt 6.1 erwähnt, soll mit den CCSD(T)-Rechnungen die „chemische“ Genauigkeit von 1 kcal/mol erreicht werden. Um nicht schon durch die Hartree-Fock-Rechnung einen größeren Fehler zu bekommen, ist es notwendig, einen um harte *d*-Funktionen für Schwefel und Chlor und um zumindest diffuse *s*- und *p*-Funktionen erweiterten Basissatz zu verwenden.

## 6.4.2 Abweichung der berechneten Reaktionsenergien von den experimentellen Werten

### 6.4.2.1 Der Vergleich der verschiedenen Korrelationsmethoden

Um die verschiedenen Korrelationsmethoden untereinander vergleichen zu können, sollen Abweichungen der Rechnungen mit dem größten Basissatz *aug-cc-pV(Q+d)Z*, der für den kompletten Satz an Molekülen verwendet wurde, von den experimentellen Reaktionsenergien betrachtet werden. Bei dieser Basissatzgröße spielen die Basissatzfehler nur noch eine untergeordnete Rolle, so dass die Abweichungen vor allem durch die unterschiedlichen Korrelationsmethoden bedingt sind.

In Abbildung 6.2 ist die Abweichung der mit den verschiedenen Korrelationsmethoden und *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz berechneten Reaktionsenergien von den experimentellen Reaktionsenergien aufgetragen. Die Abweichungen der MP2- und SCS-MP2-Rechnungen sind von der „chemischen“ Genauigkeit von 1 kcal/mol weit entfernt. Die CCSD-Rechnungen sind mit einem mittleren Fehler von 1.37 kcal/mol und einer Standardabweichung von 1.25 kcal/mol immer noch nicht genau genug. Erst die störungstheoretische Berücksichtigung der Dreifachanregungen in den CCSD(T)-Rechnungen ermöglichen eine Genauigkeit von  $\Delta_{\text{mittel}} = 0.59 \text{ kcal/mol}$  und  $\sigma = 0.49 \text{ kcal/mol}$ . Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von Bak *et al.* [122] über Atomisierungsenergien einiger kleiner Moleküle und Reaktionsenergien einiger Reaktionen mit diesen Molekülen.



**Abbildung 6.2:** Die Abweichung der verschiedenen Rechnungen mit der *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz von den experimentellen Werten.

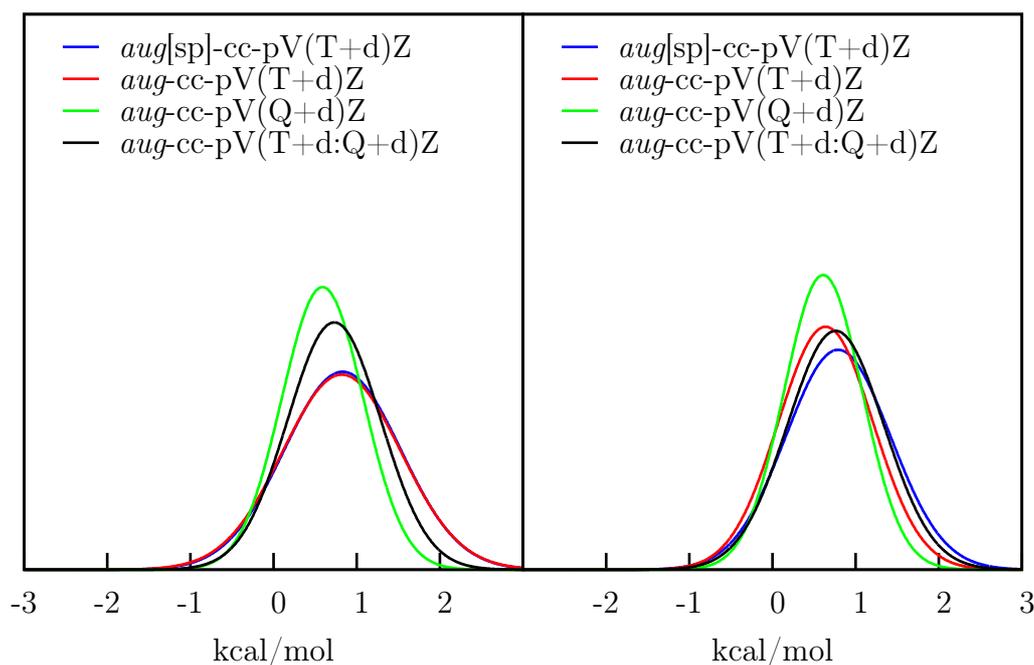
Die Abweichungen der CCSD(T)-Rechnungen sind damit schon in derselben Größenordnung, wie die, die man für die experimentellen Standardbildungsenthalpien erwarten kann. Bei dem Vergleich spielen zusätzlich noch die berechneten Nullpunktschwingungsenergien und die thermischen Korrekturen eine Rolle, die ebenfalls mit einem Fehler behaftet sind. Dieses Problem wird in Abschnitt 6.4.2.3 diskutiert.

Da die MP2-, SCS-MP2- und CCSD-Rechnungen aufgrund methodischer Fehler zu ungenau sind, werden in der weiteren Diskussion nur noch die CCSD(T)-Ergebnisse zum Vergleich mit den experimentellen Werten herangezogen.

#### 6.4.2.2 Die Basissatzabhängigkeit der CCSD(T)-Rechnungen

Die Basissatzabhängigkeit der CCSD(T)-Rechnungen soll anhand der Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen untersucht werden.

In Abbildung 6.3 sind in der linken Graphik die Abweichungen der CCSD(T)-Rechnungen mit den verschiedenen Basissätzen von den experimentellen Werten dargestellt. Bei diesen Rechnungen ist die Hartree-Fock-Energie die der Referenzwellenfunk-



**Abbildung 6.3:** Die Abweichung der CCSD(T)-Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen von den experimentellen Werten. In der rechten Graphik wurden die Hartree-Fock-Energien mit dem *aug-cc-pV(5+d)Z*-Basissatz berechnet.

tion, d.h. die Hartree-Fock-Energie wurde mit demselben Basissatz wie die CCSD(T)-Energie berechnet. Bei den extrapolierten CCSD(T)/*aug-cc-pV(T+d:Q+d)Z*-Rechnungen wurden die Hartree-Fock-Energien mit dem größeren *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz berechnet.

In der rechten Graphik sind die Abweichungen der Rechnungen, die sich additiv aus der HF-Energie mit *aug-cc-pV(5+d)Z*-Basissatz  $E_{\text{HF}}^{\text{aug-cc-pV}(5+d)\text{Z}}$  und der Korrelationsenergie  $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{aug-cc-pVnZ}}$  zusammensetzen, dargestellt.

In der rechten Graphik der Abbildung 6.3, bei der sich die verschiedenen Abweichungen nur durch die Basissatzabhängigkeit der Korrelationsenergie unterscheiden, nehmen die Fehler wie erwartet in der Reihe *aug[sp]-cc-pV(T+d)Z*, *aug-cc-pV(T+d)Z*, *aug-cc-pV(Q+d)Z* ab. Im linken Teil, wo sich auch der Hartree-Fock-Anteil ändert, ist der Unterschied zwischen *aug-cc-pV(T+d)Z* und *aug-cc-pV(Q+d)Z* größer. Die Abweichungen der Rechnungen mit *aug[sp]-cc-pV(T+d)Z* und *aug-cc-pV(T+d)Z* sind im Mittel fast gleich groß, was auf eine Fehlerkompensation zwischen dem Basissatzfehler von Hartree-Fock und CCSD(T) schließen lässt.

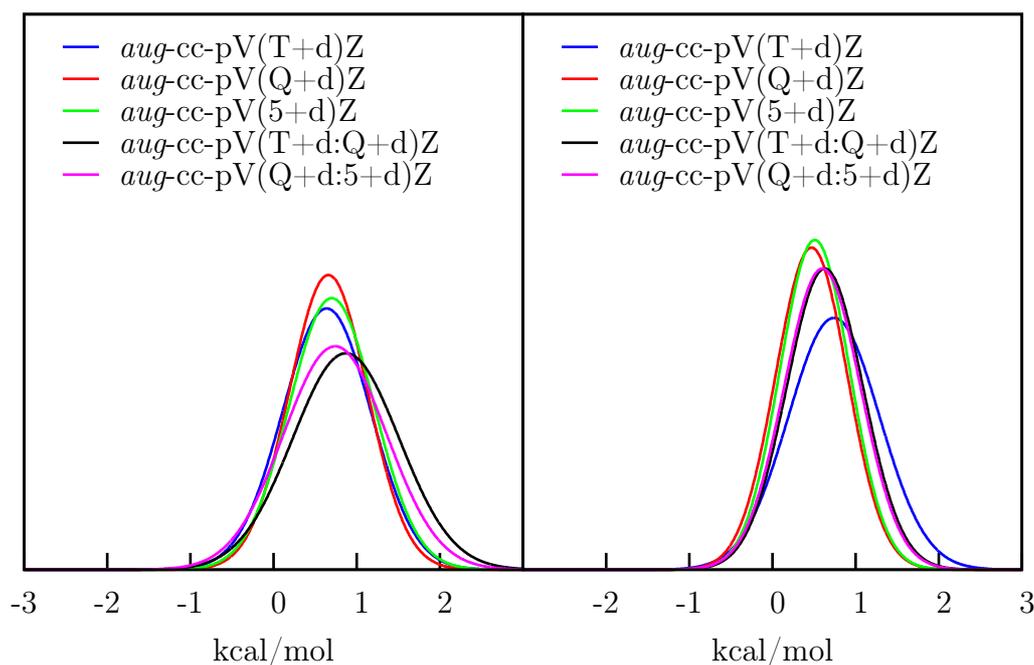
Unerwartet ist jedoch, dass die Abweichungen der extrapolierten Rechnungen größer als die mit *aug-cc-pV(Q+d)Z* sind. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Extrapolation der CCSD(T)-Energie, ausgehend von den *aug-cc-pV(T+d)Z*- und *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissätzen, zu schlecht ist und deshalb die Werte stärker abweichen.

Die Qualität der von *aug[sp]-cc-pV(T+d)Z* und *aug-cc-pV(Q+d)Z* ausgehenden Basissatzextrapolation wurde anhand von MP2-Rechnungen mit *aug-cc-pV(5+d)Z* und der Extrapolation von *aug-cc-pV(Q+d)Z* und *aug-cc-pV(5+d)Z* aus untersucht (siehe Tabelle B.4 im Anhang B.1). Der mittlere Fehler der Rechnungen mit *aug-cc-pV(5+d)Z* und der extrapolierten Werte mit *aug-cc-pV(T+d:Q+d)Z* gegenüber den mit *aug-cc-pV(Q+d:5+d)Z* extrapolierten Rechnungen ist jeweils 0.13 kcal/mol. Die Standardabweichung der *aug-cc-pV(5+d)Z*-Werte beträgt 0.12 kcal/mol, die der *aug-cc-pV(T+d:Q+d)Z*-Werte 0.11 kcal/mol. Die Abweichungen der *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Rechnungen sind mit  $\Delta_{\text{mittel}} = 0.26$  kcal/mol und  $\sigma = 0.26$  kcal/mol in etwa doppelt so groß. Ausgehend von diesem Ergebnis sollte man erwarten, dass die mittels *aug-cc-pV(T+d:Q+d)Z* extrapolierten CCSD(T)-Rechnungen genauer sind als die mit *aug-cc-pV(Q+d)Z*.

Um das Basissatzverhalten der CCSD(T)-Rechnungen genauer zu untersuchen, wurden für einen Teil der Moleküle CCSD(T)-Rechnungen mit *aug-cc-pV(5+d)Z* durchgeführt. Die Abweichungen der berechneten Reaktionsenergien der 23 Reaktionen<sup>1</sup> dieser Moleküle von den experimentellen Werten sind in der linken Graphik der Abbildung 6.3 dargestellt. Der mittlere Fehler der Rechnungen mit *aug-cc-pV(Q+d)Z* ist für diesen Satz von Reaktionen ein wenig größer als der der Rechnungen mit *aug-cc-pV(T+d)Z*, die Standardabweichung ist jedoch kleiner. Die Abweichungen der Rechnungen mit *aug-cc-pV(5+d)Z* sind jedoch größer als die der Rechnungen mit *aug-cc-pV(Q+d)Z*. Die Rechnungen mit Basissatzextrapolation weichen deutlich stärker von den experimentellen Werten ab als die nicht extrapolierten. Da mit größerem Basissatz die Fehler wieder größer werden, muss die Quelle der Fehler eine andere sein als die Basissatzextrapolation. Bei den Rechnungen mit *aug-cc-pV(Q+d)Z* ist die Fehlerkompensation zwischen dem Basissatzfehler und den anderen Fehlern am besten.

---

<sup>1</sup>Es handelt sich um die Reaktionen Nr. 1–6, 14, 15, 19–21, 25–27, 33–36, 45–47, 49 und 50.



**Abbildung 6.4:** Die Abweichung der Rechnungen  $E = E_{\text{HF}}^{\text{aug-cc-pV}(5+d)\text{Z}} + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{aug-cc-pV}n\text{Z}}$  mit verschiedenen Basissätzen von den experimentellen Werten. In der linken Graphik wurden die Nullpunktsschwingungsenergien und die thermischen Korrekturen mit DFT/BP86, in der rechten mit MP2 berechnet.

#### 6.4.2.3 Nullpunktsschwingungen und thermische Korrekturen mit MP2-Frequenzen

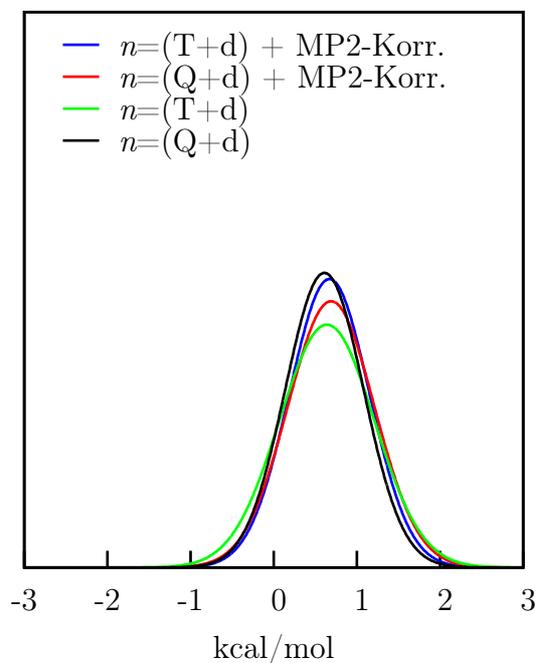
Eine Fehlerquelle sind die Nullpunktsschwingungskorrekturen und der Schwingungsanteil der thermischen Korrekturen, die mit DFT/BP86 berechnet wurden. Deshalb wurden für den kleineren Satz von 23 Reaktionen harmonische Frequenzen auf MP2/*aug-cc-pV(T+d)Z*-Niveau berechnet und damit die Nullpunktsschwingungskorrekturen und die thermischen Korrekturen, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, bestimmt.

In der rechten Graphik in Abbildung 6.4 sind die Abweichungen der CCSD(T)-Energien der 23 Reaktionen von den damit korrigierten experimentellen Werten aufgetragen. Die *single-point*-CCSD(T)-Rechnungen wurden mit den MP2-Geometrien durchgeführt. Die Standardabweichung der Rechnungen mit *aug-cc-pV(5+d)Z* ist etwas geringer als die der Rechnungen mit *aug-cc-pV(Q+d)Z*, der mittlere Fehler ist wenig größer. Die Abweichungen der extrapolierten Rechnungen sind fast gleich und

etwas größer als die der Rechnungen mit  $aug\text{-}cc\text{-}pV(5+d)Z$  und  $aug\text{-}cc\text{-}pV(Q+d)Z$ .

Die zusätzlichen Fehler, die aus den mit DFT/BP86 berechneten harmonischen Frequenzen folgen, sind jedoch gering gegenüber den Abweichungen der CCSD(T)-Rechnungen von den experimentellen Werten. Da das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit dem Vergleich lokaler mit kanonischen Methoden gilt, wurde darauf verzichtet, die harmonischen Frequenzrechnungen mit MP2 für alle Moleküle durchzuführen.

#### 6.4.2.4 Korrektur der CCSD(T)-Rechnungen mit extrapolierten DF-MP2-Energien



**Abbildung 6.5:** Die Abweichung der mit extrapolierten DF-MP2/ $aug\text{-}cc\text{-}pV(Q+d;5+d)Z$  korrigierten und unkorrigierten CCSD(T)-Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen ( $aug\text{-}cc\text{-}pVnZ$ ) von den experimentellen Werten. Die HF-Energien wurden mit dem  $aug\text{-}cc\text{-}pV(5+d)Z$ -Basissatz berechnet.

Da die CCSD(T)-Rechnungen mit den großen Basissätzen sehr aufwendig und aufgrund der ungünstigen Skalierung von  $\mathcal{O}(N^7)$  mit der Molekülgröße für große Moleküle nicht mehr möglich sind, wurde untersucht, in wie weit der Basissatzfehler der CCSD(T)-Rechnungen durch extrapolierte DF-MP2/ $aug\text{-}cc\text{-}pV(Q+d;5+d)Z$ -Energien

korrigiert werden kann. Die Energie wird dazu aus folgenden Beiträgen errechnet:

$$E = E_{\text{HF}}^{\text{aug-cc-pV}(5+d)\text{Z}} + \Delta E_{\text{DF-MP2}}^{\text{aug-cc-pV}(Q+d;5+d)\text{Z}} + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{aug-cc-pVnZ}}. \quad (6.8)$$

Zu der Hartree-Fock-Energie  $E_{\text{HF}}^{\text{aug-cc-pV}(5+d)\text{Z}}$  wird die extrapolierte DF-MP2-Korrelationsenergie  $\Delta E_{\text{DF-MP2}}^{\text{aug-cc-pV}(Q+d;5+d)\text{Z}}$  und die CCSD(T)-Korrektur

$$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{aug-cc-pVnZ}} = E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{aug-cc-pVnZ}} - E_{\text{MP2}}^{\text{aug-cc-pVnZ}}, \quad (6.9)$$

die mit einem kleineren Basissatz *aug-cc-pVnZ* berechnet wurde, addiert.

In Abbildung 6.5 ist die Abweichung der auf diese Weise korrigierten und der unkorrigierten CCSD(T)-Rechnungen von den experimentellen Werten aufgetragen. Die Abweichung der korrigierten CCSD(T)/*aug-cc-pV(T+d)Z*-Rechnungen ist unwesentlich größer als die der unkorrigierten CCSD(T)/*aug-cc-pV(Q+d)Z*-Rechnungen. Die Abweichung der korrigierten CCSD(T)/*aug-cc-pV(Q+d)Z*-Rechnungen ist etwas größer. Hier tritt das gleiche Problem mit den zu ungenauen Nullpunktsschwingungsenergien wie beim Vergleich der extrapolierten CCSD(T)-Rechnungen auf.

Die Abweichungen der korrigierten CCSD(T)-Rechnungen sind jedoch kleiner als die der unkorrigierten CCSD(T)/*aug-cc-pV(T+d)Z*-Rechnungen. Da die CCSD(T)-Rechnungen mit der *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basis deutlich aufwendiger als die MP2-Rechnungen mit *aug-cc-pV(Q+d)Z*- und *aug-cc-pV(5+d)Z*-Basis sind, kann man durch diese Korrektur mit geringerem Aufwand zu vergleichbaren Ergebnissen kommen.

#### 6.4.2.5 Diskussion der Genauigkeit der CCSD(T)-Rechnungen

In Tabelle 6.4 sind die Fehlerstatistiken der Rechnungen aufgeführt, die in den letzten Abschnitten anhand der Graphiken diskutiert wurden. Vergleicht man die Abweichungen der verschiedenen CCSD(T)-Rechnungen von den experimentellen Werten, stellt man fest, dass diese alle in derselben Größenordnung sind. Auch die Verbesserung der Nullpunktsschwingungsenergie und der thermischen Korrekturen ergeben keine deutliche Verbesserung. Da die Abweichungen der Rechnungen von den experimentellen Werten innerhalb der Fehlergrenzen der Experimente liegen, lassen sich keine weiteren Schlussfolgerungen über die Fehlerquellen ziehen.

Methoden	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
<b>CCSD(T)</b>				
<i>aug</i> [sp]-cc-pV(T+d)Z	2.73	0.01	0.83	0.70
<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	3.39	0.03	0.82	0.71
<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z	1.81	0.00	0.59	0.49
<i>aug</i> -cc-pV(T+d:Q+d)Z	2.82	0.03	0.73	0.56
<b>HF + <math>\Delta</math>CCSD(T)<sup>a</sup></b>				
<i>aug</i> [sp]-cc-pV(T+d)Z	2.57	0.00	0.79	0.63
<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	2.89	0.00	0.64	0.57
<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z	1.81	0.04	0.61	0.47
<i>aug</i> -cc-pV(T+d:Q+d)Z	2.81	0.03	0.76	0.58
<b>HF + <math>\Delta</math>CCSD(T)<sup>b</sup></b>				
<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	1.87	0.00	0.64	0.53
<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z	1.58	0.04	0.66	0.47
<i>aug</i> -cc-pV(5+d)Z	2.81	0.03	0.87	0.64
<i>aug</i> -cc-pV(T+d:Q+d)Z	1.95	0.02	0.70	0.51
<i>aug</i> -cc-pV(Q+d:5+d)Z	2.46	0.02	0.74	0.62
<b>HF + <math>\Delta</math>CCSD(T) (MP2-Korr.)<sup>c</sup></b>				
<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	2.02	0.03	0.74	0.55
<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z	1.54	0.00	0.47	0.43
<i>aug</i> -cc-pV(5+d)Z	1.47	0.00	0.51	0.42
<i>aug</i> -cc-pV(T+d:Q+d)Z	1.54	0.08	0.63	0.46
<i>aug</i> -cc-pV(Q+d:5+d)Z	1.39	0.00	0.60	0.46
<b>HF + <math>\Delta</math>MP2 + <math>\Delta</math>CCSD(T)<sup>d</sup></b>				
<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	1.95	0.02	0.67	0.48
<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z	2.42	0.05	0.69	0.52

<sup>a</sup>Die Energien wurden nach  $E = E_{\text{HF}}^{\text{aug-cc-pV}(5+d)\text{Z}} + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{aug-cc-pV}n\text{Z}}$  berechnet.

<sup>b</sup>23 Reaktionen (siehe Abschnitt 6.4.2.2).

<sup>c</sup>23 Reaktionen, ZPVE und thermische Korrekturen wurden mit MP2/*aug*-cc-pV(T+d)Z berechnet.

<sup>d</sup>Die Energien wurden nach  $E = E_{\text{HF}}^{\text{aug-cc-pV}(5+d)\text{Z}} + \Delta E_{\text{DF-MP2}}^{\text{aug-cc-pV}(Q+d:5+d)\text{Z}} + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{aug-cc-pV}n\text{Z}}$  berechnet.

**Tabelle 6.4:** Abweichungen der verschiedenen Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen von den experimentellen Werten.

## 6.5 Lokale Rechnungen

In Abschnitt 3.1 werden die Probleme, die bei der Pipek-Mezey-Lokalisierung im Zusammenhang mit diffusen Basisfunktionen auftreten, beschrieben. Die diffusen Basisfunktionen werden deshalb bei der Pipek-Mezey-Lokalisierung nicht berücksichtigt, dies wird durch die Parameter `CPLDEL` und `CPLMAXDL` gesteuert. Außerdem ist auch die Bestimmung der Domänen vom Basissatz abhängig, wie bereits im Abschnitt 3.2.2 diskutiert. Die Parameter `DOMSEL` und `CHGMAX`, die die Domänenauswahl steuern, wurden so gewählt, dass die Domänengröße sich gegenüber Domänen, die mit `cc-pV(T+d)Z`-Basis gebildet wurden, nicht verändert. Die Parameter, die bei den Rechnungen mit Molpro verwendet wurden, sind in Tabelle 6.5 angegeben.

	<i>aug[sp]</i> -cc-pV(T+d)Z	<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z
DOMSEL	0.985	0.985	0.990
CHGMAX	0.4	0.5	0.5
CPLDEL	1	2	2
CPLMAXDL	1	3	4

**Tabelle 6.5:** Die Parameter für die Auswahl der Domänen, abhängig vom verwendeten Basissatz

	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
Standardnäherung	0.18	0.00	0.08	0.05
IEXTS=1	0.18	0.00	0.08	0.05
ohne Paarnäherung	0.26	0.00	0.08	0.06

**Tabelle 6.6:** Abweichungen der LCCSD(T0)-Rechnungen mit *aug[sp]*-cc-pV(T+d)Z-Basissatz von den entsprechenden LCCSD(T)-Rechnungen (in kcal/mol).

Bei den LCCSD-Rechnungen mit störungstheoretischer Berücksichtigung der Dreifachanregungen wurde die (T0)-Näherung verwendet. Der Fehler, der durch diese Näherung entsteht, wurde durch LCCSD(T) und LCCSD(T0)-Rechnungen mit der Standardnäherung und mit erweiterten Domänen für die starken Paare (IEXTS=1) sowie durch Rechnungen ohne Paarnäherung untersucht. Bei diesen Rechnungen wurde der *aug[sp]*-cc-pV(T+d)Z-Basissatz verwendet. Für den ungünstigsten Fall, den

Rechnungen ohne Paarnäherung, beträgt der mittlere Fehler 0.08 kcal/mol mit einer Standardabweichung von 0.06 kcal/mol (siehe Tabelle 6.6). Diese Abweichungen sind viel kleiner als die Abweichungen durch die lokalen Näherungen, so dass die (T0)-Näherung für die Untersuchungen in den folgenden Abschnitten ausreichend ist.

### 6.5.1 Der Einfluss der lokalen Näherungen

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der verschiedenen lokalen Näherungen anhand von Rechnungen mit dem *aug[sp]*-cc-pV(T+d)Z-Basissatz untersucht werden. Dazu werden die Abweichungen der mit lokalen Methoden berechneten Reaktionsenergien von denen mit der entsprechenden kanonischen Methode berechneten diskutiert.

#### 6.5.1.1 Der Einfluss der Domänennäherung bei LMP2 und LCCSD(T0)

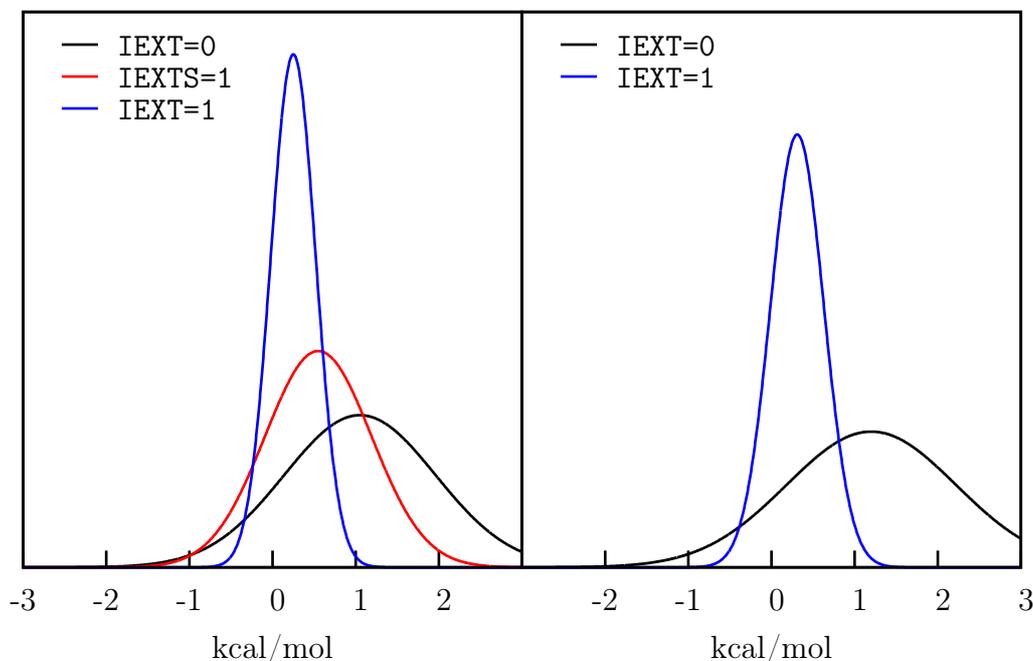
Der Einfluss der Domänennäherung auf die Reaktionsenergien wurde anhand von LMP2-Rechnungen und LCCSD(T0)-Rechnungen ohne Paarnäherung untersucht. In der linken Graphik in Abbildung 6.6 sind die Abweichungen der LMP2-Rechnungen von den kanonischen MP2-Rechnungen aufgetragen. Die Rechnungen mit den Standard-Domänen weichen mit  $\Delta_{\text{mittel}} = 1.05$  kcal/mol und  $\sigma = 0.91$  kcal/mol deutlich von den kanonischen Rechnungen ab. Die Abweichungen der lokalen Rechnungen resultieren nicht nur aus den lokalen Näherungen, sondern auch aus dem BSSE-Fehler der kanonischen Rechnungen, der bei den lokalen Rechnungen nicht auftritt [17, 123–125]. Erweitert man die Domänen der starken Paare um die PAOs der benachbarten Atome (*IEXTS*=1), wird die Abweichung kleiner. Durch die Erweiterung aller Domänen (*IEXT*=1) wird eine recht gute Übereinstimmung der LMP2-Rechnungen mit den kanonischen MP2-Rechnungen erreicht ( $\Delta_{\text{mittel}} = 0.25$  kcal/mol und  $\sigma = 0.27$  kcal/mol).

Die Abweichungen der LCCSD(T0)-Rechnungen<sup>2</sup> von den kanonischen CCSD(T)-Rechnungen sind in derselben Größenordnung wie die der LMP2-Rechnungen von den MP2-Rechnungen. Diese Tatsache kann ausgenutzt werden um mit LMP2- und MP2-Rechnungen die Größe der Fehler von LCCSD(T0)-Rechnungen durch die Domänen-

---

<sup>2</sup>Bei LCCSD(T0)-Rechnungen ohne Paarnäherung entspricht *IEXTS*=1 *IEXT*=1, da in dem Fall alle Paare als starke Paare definiert sind.

näherung abzuschätzen. Für Systeme, für die eine LCCSD(T0)-Rechnung durchführbar ist, sollte auch eine DF-MP2-Rechnung ohne lokale Näherungen möglich sein, so dass die Konvergenz der Domänennäherung mit der Größe der Domänen untersucht werden kann.

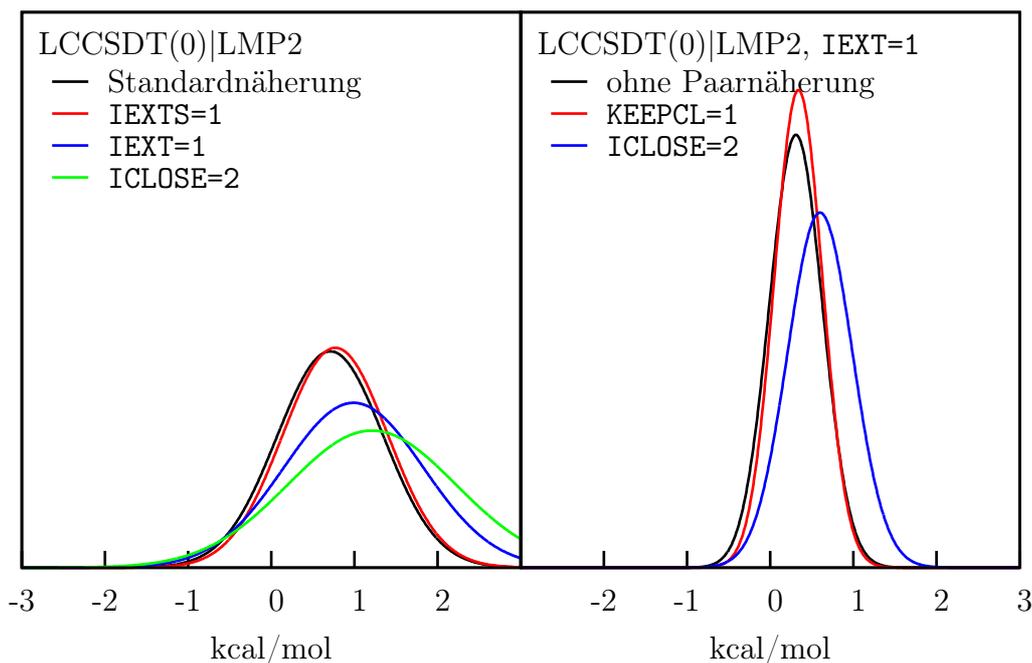


**Abbildung 6.6:** Die Abweichung der lokalen LMP2- und LCCSD(T0)-Rechnungen (ohne Paarnäherung) mit *aug*[sp]-cc-pV(T+d)Z-Basissatz von den entsprechenden kanonischen Rechnungen.

### 6.5.1.2 Der Einfluss der Paarnäherung bei LCCSD(T0)|LMP2

Die Auswirkungen der Paarnäherungen wird in Abbildung 6.7 dargestellt. In der linken Graphik sieht man, dass die Abweichung der Rechnungen mit Standardnäherung geringer ist als die der Rechnungen ohne Paarnäherung (siehe Abbildung 6.6). Das lässt auf eine Fehlerkompensation zwischen der Domänennäherung und der Paarnäherung schließen. Diese Fehlerkompensation wird durch die Erweiterung der Domänen (IEXT=1) oder durch die Erweiterung der Paarliste (ICLOSE=2) gestört, so dass diese Rechnungen stärker von den kanonischen abweichen. Die Erweiterung der Domänen nur für die starken Paare (IEXTS=1) hat keinen Effekt.

In der rechten Graphik in Abbildung 6.7 werden die Rechnungen mit erweiterter



**Abbildung 6.7:** Die Abweichung der lokalen LCCSD(T0)|LMP2-Rechnungen mit *aug*[sp]-cc-pV(T+d)Z-Basissatz von den kanonischen CCSD(T)-Rechnungen.

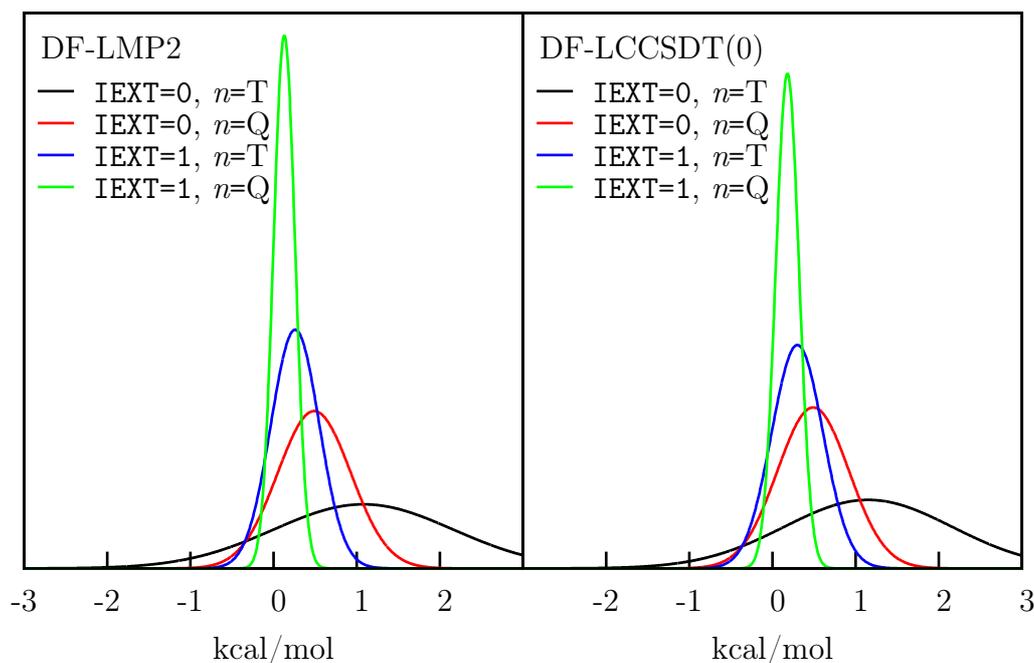
Paarliste (ICLOSE=2) mit den Rechnungen ohne Paarnäherung, jeweils mit erweiterten Domänen, verglichen. Die Rechnungen mit ICLOSE=2 weichen im Vergleich zu denen ohne Paarnäherung nur wenig mehr von den kanonischen Rechnungen ab. Die Rechnungen, bei denen nur die Kopplung der LMP2-Amplituden der nahen Paare mit den CCSD-Amplituden der starken Paare berücksichtigt wird (KEEPCL=1), weichen weniger als die Rechnungen mit ICLOSE=2 von den kanonischen ab, was wiederum auf eine Fehlerkompensation hinweist.

Eine wichtige Folgerung aus diesen Ergebnissen ist, dass man die Domänennäherung und die Paarnäherung gleichzeitig verbessern muss, um eine Verbesserung der Ergebnisse zu erzielen.

### 6.5.2 Die Basissatzabhängigkeit der lokalen Näherungen

In diesem Abschnitt wird die Basissatzabhängigkeit der lokalen Näherungen untersucht. Um Rechenzeit zu sparen, wurden die LCCSD(T0)-Rechnungen mit *aug*-cc-pV(T+d)Z- und *aug*-cc-pV(Q+d)Z-Basissatz mit *density-fitting* durchgeführt.

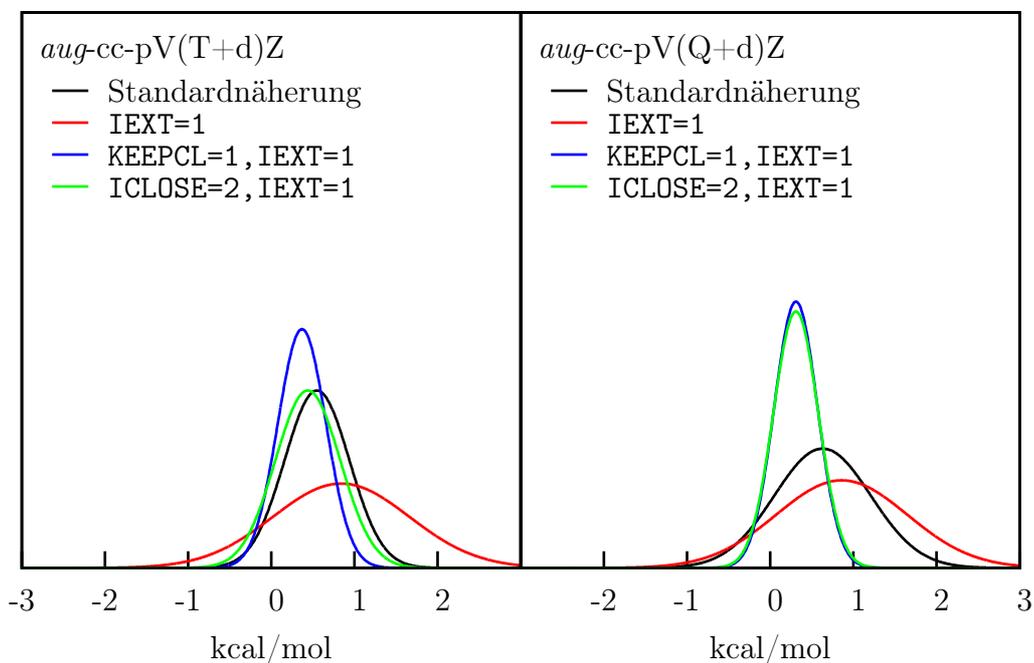
Die Graphiken in diesem Abschnitt wurden in Richtung der senkrechten Achse anders skaliert als im vorausgegangenen Abschnitt. Die Skaleneinteilung in y-Richtung wurde verdoppelt, das bedeutet, die Höhe der Gaußkurven wurde halbiert. Die Einteilung der x-Achse wurde nicht verändert, so dass die mittlere Abweichung und die Standardabweichung mit den anderen Graphiken verglichen werden kann.



**Abbildung 6.8:** Die Abweichung der lokalen DF-LMP2- und DF-LCCSD(T0)-Rechnungen (ohne Paarnäherung) mit *aug-cc-pV(n+d)Z*-Basissatz von den entsprechenden kanonischen Rechnungen.

Anhand von Abbildung 6.8 wird die Basissatzabhängigkeit der Domänenäherung bei den DF-LMP2- und DF-LCCSD(T0)-Rechnungen ohne Paarnäherung untersucht. Die entsprechenden Rechnungen mit *aug[sp]-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Abweichungen der Rechnungen mit *aug-cc-pV(T+d)Z* von den entsprechenden kanonischen Rechnungen unterscheiden sich kaum von denen mit *aug[sp]-cc-pV(T+d)Z*. Die Rechnungen mit *aug-cc-pV(Q+d)Z* mit IEXT=0 und IEXT=1 weichen jedoch deutlich weniger von den kanonischen Rechnungen ab als die entsprechenden Rechnungen mit *aug-cc-pV(T+d)Z*. Dieser Effekt folgt vor allem aus der starken Basissatzabhängigkeit des BSSE-Fehlers, der nur bei den kanonischen Rechnungen auftritt. Der Effekt der Domänenäherung bei DF-LMP2 und DF-LCCSD(T0) ist auch bei verschiedenen Basissätzen fast gleich, so dass der Einfluss der Domänenähe-

rung bei DF-LCCSD(T0) mit DF-MP2- und DF-LMP2-Rechnungen abgeschätzt werden kann, wie bereits in Abschnitt 6.5.1 bemerkt wurde.



**Abbildung 6.9:** Die Abweichung der lokalen DF-LCCSD(T0)|LMP2-Rechnungen von den kanonischen CCSD(T)-Rechnungen.

Der Einfluss des Basissatzes auf die Paarnäherung wird in Abbildung 6.9 deutlich gemacht. In der linken Graphik sind die Abweichungen der LCCSD(T0)|LMP2-Rechnungen mit  $aug\text{-}cc\text{-}pV(T+d)Z$  von den entsprechenden kanonischen Rechnungen dargestellt. Die Rechnungen mit der Standardnäherung weichen deutlich weniger von den kanonischen Rechnungen ab als die entsprechenden Rechnungen mit  $aug[\text{sp}]\text{-}cc\text{-}pV(T+d)Z$ . Die Abweichungen der Rechnungen mit IEXT=1 gepaart mit KEEPCL=1 und ICLOSE=2 entsprechen denen der Rechnungen mit  $aug[\text{sp}]\text{-}cc\text{-}pV(T+d)Z$ .

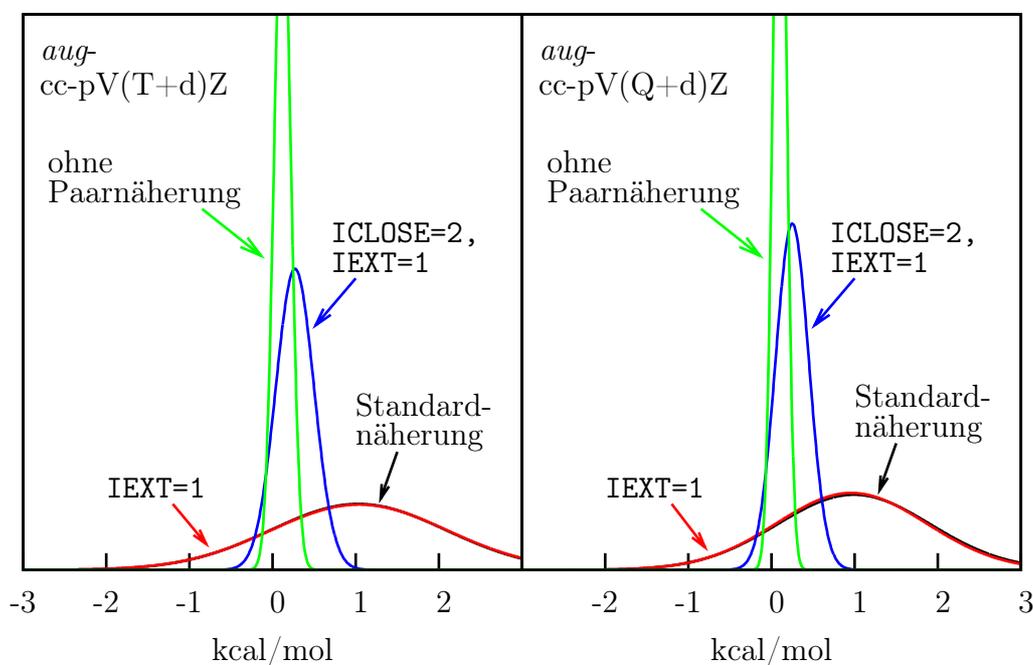
Beim Übergang zu LCCSD(T0)|LMP2/ $aug\text{-}cc\text{-}pV(Q+d)Z$  ist die Fehlerkompensation bei Verwendung der Standardnäherung schlechter und die Reaktionsenergien weichen stärker von den kanonischen Ergebnissen ab. Die Erweiterung der Domänen bewirkt auch in diesem Fall eine größere Abweichung. Erst durch das gleichzeitige Vergrößern der Domänen und der Paarliste nähern sich die Ergebnisse der LCCSD(T0)|LMP2-Rechnungen denen der CCSD(T)-Rechnungen an. Die Abweichungen der Rechnungen mit ICLOSE=2 und KEEPCL=1 sind dabei gleich groß und kleiner als die der entsprechenden Rechnungen mit  $aug\text{-}cc\text{-}pV(T+d)Z$ .

Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass bei der Verwendung des *aug*[sp]-cc-pV(T+d)Z-Basissatzes die Standardnäherung gute Ergebnisse durch günstige Fehlerkompensation liefert. Bei größeren Basissätzen sollten jedoch die Domänen und die Paarliste erweitert werden. Dabei ist es ausreichend, wenn die Kopplung der CCSD-Amplituden der starken Paare mit LMP2-Amplituden der nahen Paare berücksichtigt wird.

### 6.5.2.1 Kanonische DF-MP2-Korrekturen bei lokalem CCSD(T)

So wie der Basissatzfehler der kanonischen CCSD(T)-Rechnungen durch Korrekturen mit extrapolierten MP2-Energien ausgeglichen werden kann (siehe Abschnitt 6.4.2), sollte es auch möglich sein, die Abweichungen durch die lokalen Näherungen in DF-LCCSD(T)-Rechnungen durch kanonische DF-MP2-Energien zu korrigieren. Die Korrektur wurde nach folgendem Schema vorgenommen:

$$E = E_{\text{LCCSD(T)}}^{\text{aug-cc-pVnZ}} - E_{\text{DF-LMP2}}^{\text{aug-cc-pVnZ}} + E_{\text{DF-MP2}}^{\text{aug-cc-pVnZ}}. \quad (6.10)$$



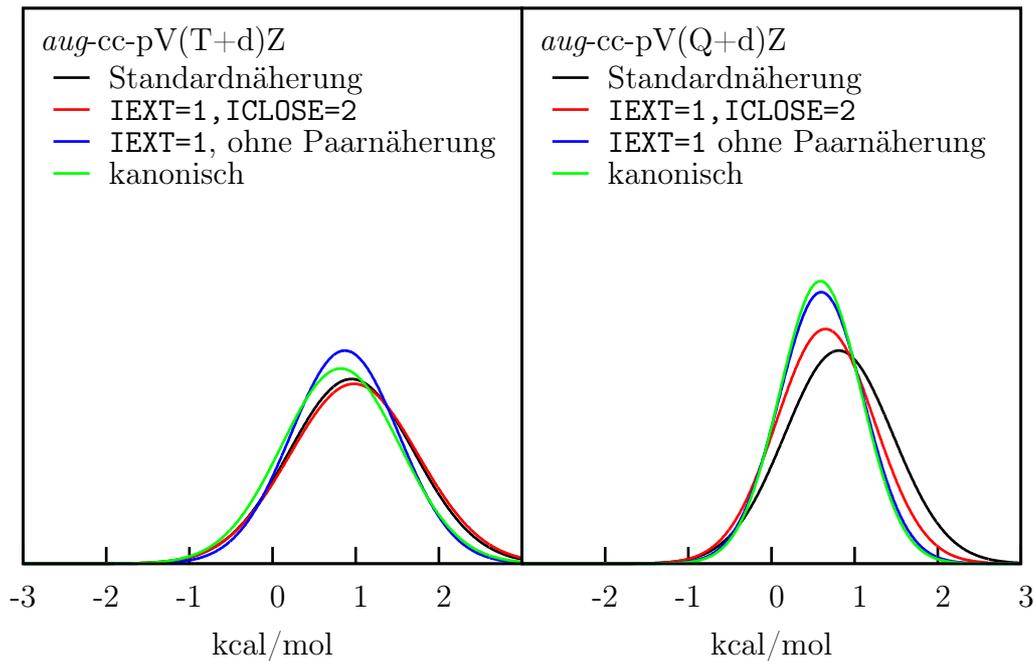
**Abbildung 6.10:** Die Abweichung der mit DF-MP2 korrigierten lokalen DF-LCCSD(T0)|LMP2-Rechnungen von den kanonischen CCSD(T)-Rechnungen.

In Abbildung 6.10 sind die Abweichungen der so korrigierten DF-LCCSD(T0)-Rechnungen von den kanonischen Rechnungen mit *aug-cc-pV(T+d)Z* (links) und *aug-cc-pV(Q+d)Z* (rechts) dargestellt. Wird diese Korrektur auf die DF-LCCSD(T0)-Rechnungen mit den Standard-Paarlisten kombiniert mit IEXT=0 oder IEXT=1 angewandt, dann wird wiederum die Fehlerkompensation gestört und die Abweichungen von den kanonischen Rechnungen werden größer. Zusammen mit den DF-LCCSD(T0)-Rechnungen mit ICLOSE=2 und IEXT=1 und denen ohne Paarnäherung funktioniert die Korrektur sehr gut und die Abweichungen von den entsprechenden CCSD(T)-Rechnungen nehmen deutlich ab.

### 6.5.3 Die Abweichung der lokalen Rechnungen von den experimentellen Werten

In der linken Graphik in Abbildung 6.11 sind die Abweichungen der kanonischen CCSD(T)-Rechnungen und der DF-LCCSD(T0)|LMP2-Rechnungen mit dem *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz von den experimentellen Werten aufgetragen. Die Abweichungen der verschiedenen Rechnungen unterscheiden sich nur sehr wenig. In Anbetracht dessen, dass auch die experimentellen Werte, sowie die Nullpunktsschwingungsenergien und die thermischen Korrekturen Fehler aufweisen, können die Unterschiede nicht bewertet werden. Die Abweichungen der DF-LCCSD(T0)-Rechnungen von den kanonischen CCSD(T)-Rechnungen jeweils mit *aug-cc-pV(T+d)Z* schlagen sich offensichtlich nicht in größeren Abweichungen von den experimentellen Werten nieder. Das deutet darauf hin, dass sowohl die lokalen Rechnungen als auch die kanonischen Rechnungen fehlerbehaftet sind. Den Fehlern durch die lokalen Näherungen stehen die BSSE-Fehler der kanonischen Rechnungen gegenüber. In manchen Reaktionen überwiegt der BSSE-Fehler und in manchen der Fehler durch die lokalen Näherungen. Dadurch unterscheiden sich die mittleren Abweichungen und Standardabweichungen der kanonischen und lokalen Rechnungen von den experimentellen Werten nicht so sehr, wie die kanonischen und lokalen Rechnungen voneinander.

Die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen ist ein Beispiel, bei dem der BSSE-Fehler besonders groß ist und die Fehler durch die lokalen Näherungen ein unterschiedliches Vorzeichen haben. Dadurch ist der Unterschied zwischen den kanonischen und lokalen Rechnungen besonders groß und wird erst mit sehr großen Basissätzen kleiner [125].



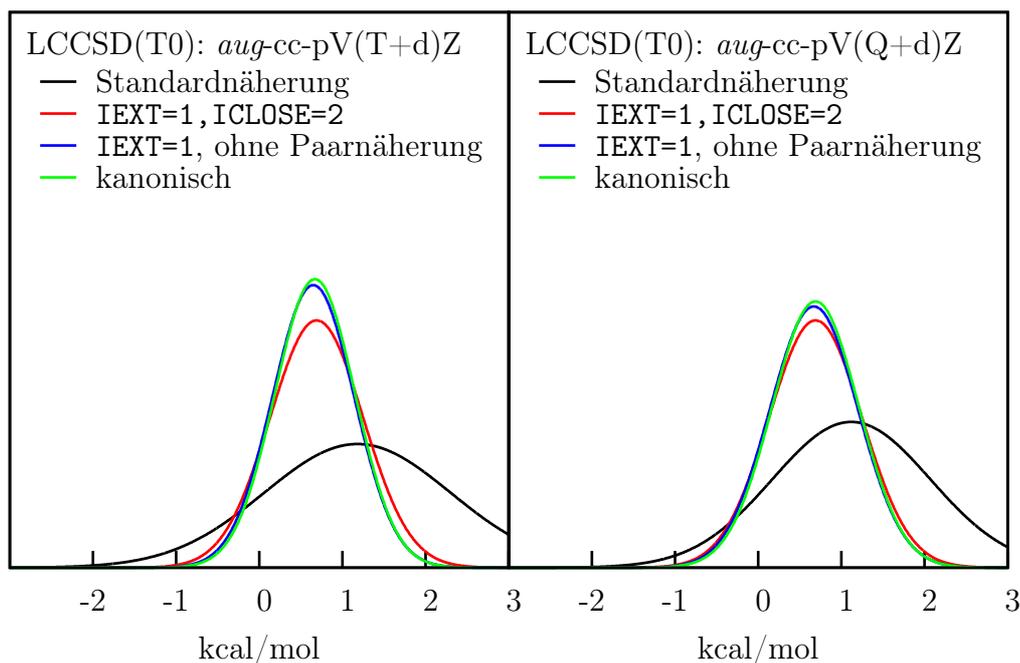
**Abbildung 6.11:** Die Abweichung der DF-LCCSD(T0)|LMP2-Rechnungen und der kanonischen CCSD(T)-Rechnungen von den experimentellen Werten.

Die Abweichung der Rechnungen mit  $aug-cc-pV(Q+d)Z$  sind in der rechten Graphik in Abbildung 6.11 dargestellt. Die kanonischen Rechnungen sowie die lokalen ohne Paarnäherung mit diesem Basissatz weichen weniger von den experimentellen Werten ab als die Rechnungen mit  $aug-cc-pV(T+d)Z$ .

Die Abweichung der DF-LCCSD(T0)|LMP2-Rechnungen mit Standardnäherung und  $aug-cc-pV(Q+d)Z$  ist deutlich größer als die der kanonischen CCSD(T)-Rechnungen, im Gegensatz zu den entsprechenden Rechnungen mit  $aug-cc-pV(T+d)Z$ -Basissatz. Durch die Erweiterung der Domänen und Paarlisten ( $ICLOSE=2$  und  $IEXT=1$ ) wird die Abweichung wieder etwas kleiner.

Das bestätigt das Ergebnis, dass bei größeren Basissätzen die Domänen und die Paarliste erweitert werden sollte, um eine Verbesserung der Genauigkeit zu erreichen.

In Abschnitt 6.4.2 wurde gezeigt, dass der Basissatzfehler der CCSD(T)-Rechnungen mit extrapolierten DF-MP2/ $aug-cc-pV(Q+d:5+d)Z$ -Energien korrigiert werden kann und in Abschnitt 6.5.1 wurde gezeigt, dass der Fehler durch die lokalen Näherungen in DF-LCCSD(T0)-Rechnungen mit kanonischen DF-MP2-Rechnungen korrigiert werden kann. Durch eine Korrektur der DF-LCCSD(T0)|LMP2-Rechnungen mit extra-



**Abbildung 6.12:** Die Abweichung der mit MP2/*aug-cc-pV(Q+d:5+d)Z* korrigierten lokalen DF-LCCSD(T0)|LMP2- und kanonischen CCSD(T)-Rechnungen von den experimentellen Werten. Die HF-Energien wurden mit dem *aug-cc-pV(5+d)Z*-Basissatz berechnet.

polierten DF-MP2/*aug-cc-pV(Q+d:5+d)Z*-Energien sollten beide Fehler ausgeglichen werden können.

Deshalb wurden die DF-LCCSD(T0)|LMP2-Rechnungen zu Gleichung (6.8) mit den extrapolierten MP2-Korrelationsenergien  $\Delta E_{\text{DF-MP2}}^{\text{aug-cc-pV}(Q+d:5+d)Z}$  korrigiert:

$$E = E_{\text{HF}}^{\text{aug-cc-pV}(5+d)Z} + \Delta E_{\text{DF-MP2}}^{\text{aug-cc-pV}(Q+d:5+d)Z} + \Delta E_{\text{DF-LCCSD(T)}}^{\text{aug-cc-pV}nZ} \quad (6.11)$$

In Abbildung 6.12 sind die Abweichungen der so korrigierten DF-LCCSD(T0)-Rechnungen und der nach Gleichung (6.8) korrigierten CCSD(T)-Rechnungen dargestellt. Wird die Korrektur auf die DF-LCCSD(T0)-Rechnungen mit Standardnäherungen angewandt, so wird, wie schon weiter oben festgestellt, die Fehlerkompensation gestört und die Ergebnisse werden schlechter. Die Abweichungen der MP2-korrigierten DF-LCCSD(T0)-Rechnungen ohne Paarnäherung und die der mit ICLOSE=2 und IEXT=1 sind in etwa gleich groß, wie die Abweichung der korrigierten CCSD(T)-Rechnungen. Durch den Fehler der experimentellen Standardbildungsenthalpien, der ZPVEs und

der thermischen Korrekturen kann man keine weitere Aussage über die Unterschiede der verschiedenen Rechnungen machen.

In Abbildung 6.5 wurde gezeigt, dass die Fehler der korrigierten CCSD(T)-Rechnungen sich in der gleichen Größenordnung wie die Fehler der CCSD(T)/*aug-cc-pV(Q+d)Z*-Rechnungen befinden. Es ist deshalb nicht besonders sinnvoll, die CCSD(T)/*aug-cc-pV(Q+d)Z*-Energien zu korrigieren. Die Anwendung der Korrektur auf CCSD(T)/*aug-cc-pV(T+d)Z*-Energien bewirkt jedoch eine Verbesserung.

Methode	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
<b>CCSD(T)</b>				
<i>aug-cc-pV(T+d;Q+d)Z</i>	2.82	0.03	0.73	0.56
<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>	1.81	0.00	0.59	0.49
<b>HF + <math>\Delta</math>MP2 + <math>\Delta</math>CCSD(T)<sup>a</sup></b>				
<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>	1.95	0.02	0.67	0.48
<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>	2.42	0.05	0.69	0.52
<b>HF + <math>\Delta</math>MP2 + <math>\Delta</math>LCCSD(T)<sup>b</sup> (IEXT=1)</b>				
<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i> ohne Paarnäherung	2.48	0.00	0.68	0.53
<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i> ohne Paarnäherung	2.71	0.00	0.68	0.55
<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i> ICLOSE=2	2.62	0.03	0.72	0.59
<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i> ICLOSE=2	2.60	0.00	0.71	0.58

<sup>a</sup>Die Energien wurden nach  $E = E_{\text{HF}}^{\text{aug-cc-pV}(5+d)\text{Z}} + \Delta E_{\text{DF-MP2}}^{\text{aug-cc-pV}(Q+d;5+d)\text{Z}} + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{aug-cc-pVnZ}}$  berechnet.

<sup>b</sup>Die Energien wurden nach  $E = E_{\text{HF}}^{\text{aug-cc-pV}(5+d)\text{Z}} + \Delta E_{\text{DF-MP2}}^{\text{aug-cc-pV}(Q+d;5+d)\text{Z}} + \Delta E_{\text{LCCSD(T0)}}^{\text{aug-cc-pVnZ}}$  berechnet.

**Tabelle 6.7:** Abweichungen der verschiedenen Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen von den experimentellen Werten (in kcal/mol).

Abschließend kann man feststellen, dass mit den DF-MP2/*aug-cc-pV(Q+d;5+d)Z*-korrigierten DF-LCCSD(T0)/*aug-cc-pV(T+d)Z*-Rechnungen eine Methode gefunden wurde, die ähnlich genaue Ergebnisse wie die CCSD(T)-Rechnungen mit *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz liefert. Die Fehlerstatistiken der kanonischen und MP2-korrigierten lokalen Rechnungen in Bezug auf die experimentellen Werte sind in Tabelle 6.7 aufgeführt. Der Aufwand der DF-LCCSD(T0) und der DF-MP2-Rechnungen ist dabei kleiner als der der CCSD(T)-Rechnungen. Mit DF-MP2 ist die Berechnung

deutlich größerer Moleküle als mit CCSD(T) möglich und mit DF-LCCSD(T0) kann man durch die lineare Skalierung ebenfalls größere Systeme behandeln. Diese Methode stellt damit eine bedeutende Erweiterung der Anwendbarkeit bei ähnlicher Genauigkeit dar.

## 6.6 Hochgenaue Rechnungen für die Reaktionen mit Vinylchlorid

### 6.6.1 Allgemeines

Bisher wurden die Energien in kcal/mol angegeben. Diese Einheit ist günstig in Anbetracht dessen, dass die chemische Genauigkeit im allgemeinen ca. 1 kcal/mol ist. Mit den Rechnungen, die in diesem Abschnitt besprochen werden, soll eine Genauigkeit erreicht werden, die in der Größenordnung von 1 kJ/mol ist. Deshalb und um die Konsistenz mit der Veröffentlichung [46] dieser Daten zu wahren, werden die Energien in diesem Abschnitt in kJ/mol diskutiert.

In Abschnitt 6.1 wurde bereits die große Diskrepanz zwischen den verschiedenen experimentell bestimmten Werten für die Standardbildungsenthalpie von Vinylchlorid ( $C_2H_3Cl$ ) erwähnt. Die einzelnen Werte, die in der Literatur gefunden wurden, sind in Tabelle 6.8 aufgeführt und reichen von 21–38.1 kJ/mol.

Um entscheiden zu können, welche experimentellen Daten die Standardbildungsenthalpie von Vinylchlorid richtig wiedergeben, wurden in einem gemeinsamen Projekt mit Michael Harding und Jürgen Gauß hochgenaue Rechnungen für die Moleküle der beiden Reaktionen  $C_2H_2 + HCl \longrightarrow C_2H_3Cl$  und  $C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl + HCl$  durchgeführt.

Die Atomisierungsenergien und Standardbildungsenthalpien dieser Moleküle wurden nach dem HEAT-Schema [113, 114] (*high-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry*) berechnet. Das HEAT-Schema ist eine der in den letzten Jahren entwickelten Prozeduren zur hochgenauen Berechnung von thermochemischen Größen mit Fehlern unter 1 kJ/mol. Voraussetzung für die Entwicklung solcher Schemas war die Verfügbarkeit sehr genauer experimenteller Daten, mit denen die Rechnungen verglichen werden können. Die Bestimmung sehr genauer thermochemischer Daten aus

Referenz	Methode	$\Delta_f H^0$ / kJ/mol
Lacher, Emery et al., 1956 [104, 105]	Hydrierungswärmen	$37.2 \pm 0.8$
Cox and Pilcher 1970 [107]	Reanalysieren der Daten aus [104, 105]	$38.1 \pm 0.84$
Lacher, Gottlieb et al., 1962 [106]	Kalometrie	$33.8 \pm 1.2$
Cox and Pilcher 1970 [107]	Reanalysieren der Daten aus [106]	$35.3 \pm 1.4$
Levanova, Treger et al., 1976 [109]	Gleichgewichtskonstanten	29
Alfassi, Golden et al., 1973 [108]	Gleichgewichtskonstanten	21
Ritter, 1991 [111]	Reanalysieren mit Hilfe des THERM-Programms [126]	21.7
Gurvich et al., 1991 [127]	Reanalysieren verschiedener Daten	$23.0 \pm 2.1$
Manion, 2002 [112]	Reanalysieren verschiedener Daten	$22.0 \pm 3$

**Tabelle 6.8:** Die verschiedenen experimentellen Werte für die Standardbildungsenthalpie von Vinylchlorid in der Literatur.

experimentellen Werten wird durch das thermochemische Netzwerk ATcT (*active thermochemical table*) von Ruscic *et al.* [128] ermöglicht. In diesem Netzwerk werden viele verschiedene experimentell ermittelte Daten nach dem Hess'schen Satz miteinander verknüpft. Durch eine statistische Analyse, die iterativ bis zur Selbstkonsistenz durchgeführt wird, wird die Genauigkeit der thermochemischen Daten einzelner Spezies optimiert. Dadurch können Werte mit sehr kleinen Fehlerbalken erhalten werden. In diesem Abschnitt wird auch mit den ATcT-Daten verglichen, soweit diese für die untersuchten Moleküle vorhanden sind.

Neben dem HEAT-Schema existieren weitere Ansätze zur hochgenauen Berechnung von thermochemischen Daten wie z.B. die *Wn*-Serie mit den Stufen W1, W2 [129], W3 [130] und W4 [131].

## 6.6.2 Das HEAT-Schema

Nach dem HEAT-Schema wird die Gesamtenergie der Moleküle nach der Gleichung

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{HF}}^{\infty} + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty} + \Delta E_{\text{CCSDT}} + \Delta E_{\text{CCSDT(Q)}} + \Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{harm}} + \Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{anharm}} + \Delta E_{\text{rel}} + \Delta E_{\text{SO}} + \Delta E_{\text{DBOC}} \quad (6.12)$$

aus verschiedenen Beiträgen und Korrekturen bestimmt.  $E_{\text{HF}}^{\infty}$  ist die extrapolierte Hartree-Fock-Energie am Basissatzlimit und  $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$  ist die Korrelationsenergie, die aus basissatzextrapolierten CCSD(T)-Rechnungen erhalten wird.  $\Delta E_{\text{CCSDT}}$  ist die zusätzliche Korrelationsenergie, die erhalten wird, wenn man die Dreifachanregungsoperatoren in der *coupled-cluster*-Rechnung vollständig berücksichtigt statt durch die störungstheoretische (T)-Näherung.  $\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}$  ist der Beitrag der Vierfachanregungen zur Korrelationsenergie.  $\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{harm}}$  und  $\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{anharm}}$  sind die harmonischen und anharmonischen Beiträge zur Nullpunktsschwingungsenergie. Die weiteren Beiträge sind die skalarrelativistische Korrektur  $\Delta E_{\text{rel}}$ , die Spin-Bahn-Korrektur  $\Delta E_{\text{SO}}$  und die diagonale Born-Oppenheimer-Korrektur  $\Delta E_{\text{DBOC}}$ . Im folgenden werden die einzelnen Beiträge und weitere Details näher erläutert.

### 6.6.2.1 Geometrieoptimierungen

Die Geometrien der Moleküle wurden mit *ae*-CCSD(T)-Rechnungen optimiert, bei denen alle Elektronen korreliert wurden. Für diese Rechnungen wurde der cc-pCVQZ-Basissatz verwendet. Alle *single-point*-Rechnungen wurden mit diesen Molekülgeometrien durchgeführt.

### 6.6.2.2 HF- und CCSD(T)-Energien

Die HF- und CCSD(T)-Energien der einzelnen Moleküle wurden, wie im Abschnitt 6.3.1.1 beschrieben, zum Basissatzlimit extrapoliert.

Im Fall der Hartree-Fock-Energie wurden dazu drei Rechnungen mit den *aug-cc-pCVnZ*-Basissätzen durchgeführt, wobei  $n = 3, 4$  und  $5$  gewählt wurde. Aus diesen drei Energien wurde dann die HF-Energie am Basissatzlimit  $E_{\text{HF}}^{\infty}$  durch Extrapolation nach Gleichung (6.7) in Abschnitt 6.3.1.1 bestimmt.

Die CCSD(T)-Energie  $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$  wurde ausgehend von zwei Korrelationsenergien, die mit dem *aug-cc-pCVQZ*-Basissatz und dem *aug-cc-pCV5Z*-Basissatz berechnet wurden, nach Gleichung (6.6) extrapoliert. Die CCSD(T)-Energien wurden durch *ae-CCSD(T)*-Rechnungen bestimmt, bei denen alle Elektronen korreliert wurden. Bei den *open-shell*-Systemen wurde eine UHF-Referenzfunktion für die CCSD(T)-Rechnung verwendet.

### 6.6.2.3 Beiträge zur Korrelationsenergie auf höherem Level

Trotz der Erfolgsgeschichte der CCSD(T)-Methode darf nicht vergessen werden, dass diese Näherung der CCSDT-Methode auf einem störungstheoretischen Ansatz basiert. Im Fall, dass die Korrektur durch die Dreifachanregungen groß wird, kann das zu größeren Fehlern führen. Für die Genauigkeit, die mit diesen Rechnungen erzielt werden soll, sollten deshalb die Korrelationseffekte auf höherem Niveau als mit der CCSD(T)-Methode berücksichtigt werden. Leider können die CCSDT-Rechnungen normalerweise nicht mit so großen Basissätzen wie die CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt werden, was der Hauptgrund für die Aufteilung der Korrelationsenergie in einen CCSD(T)- und CCSDT-Anteil ist. Diese Aufteilung ist gerechtfertigt, wenn man davon ausgeht, dass alle höheren Beiträge zur Korrelationsenergie als die der CCSD(T)-Methode ziemlich klein sind und der größte Teil der Korrelationsenergie bereits durch die CCSD(T)-Rechnung erfasst wird. Deshalb sollte es ausreichend sein, die Beiträge höherer Ordnung mit einem kleineren Basissatz und durch Rechnungen bei denen nur die Valenzelektronen korreliert werden, zu bestimmen.

Der Beitrag  $\Delta E_{\text{CCSDT}}$  in Gleichung (6.12) wurde aus der Energiedifferenz

$$\Delta E_{\text{CCSDT}} = E_{fc\text{-CCSDT}}^{\text{TQ}} - E_{fc\text{-CCSD(T)}}^{\text{TQ}} \quad (6.13)$$

der Energien aus *fc-CCSDT*- und *fc-CCSD(T)*-Rechnungen mit *frozen-core*-Näherung bestimmt. TQ bedeutet, dass die Energien von dem *cc-pVTZ*- und *cc-pVQZ*-Basissatz ausgehend extrapoliert wurden. Die Rechnungen für die *open-shell*-Systeme wurden wiederum mit einer UHF-Referenzfunktion durchgeführt.

Neuere Untersuchungen [113, 114, 130–132] haben ergeben, dass CCSDT nicht für die angestrebte Genauigkeit ausreicht. Durch die Verfügbarkeit genereller CC-Programme [76, 133, 134], sind Rechnungen, die über CCSDT hinausgehen, möglich, aber sehr

aufwendig. Der Beitrag der Vierfachanregungen im CCSDTQ konvergiert sehr schnell mit der Basissatzgröße und wird schon durch Rechnungen mit cc-pVDZ-Basissatz gut erfasst [132].

Durch die Entwicklung und Implementierung der CCSDT(Q)-Methode [74, 75] wird der Anwendungsbereich solch genauer Rechnungen erweitert. In [114] wurde gezeigt, dass CCSDT(Q) die CCSDTQ-Methode sogar in Bezug auf die Genauigkeit der Ergebnisse in vielen Fällen übertrifft. Das Ergebnis der CCSDT(Q)-Rechnung liegt oft näher an dem einer CC-Rechnung mit Einfach-, Zweifach-, Dreifach-, Vierfach- und Fünffachanregungen (CCSDTQP) als das der CCSDTQ-Rechnung.

Aus diesen Überlegungen heraus wurden die Beiträge der Vierfachanregungen aus der Differenz

$$\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}} = E_{\text{CCSDT(Q)}}^{\text{cc-pVDZ}}(\text{fc}) - E_{\text{CCSDT}}^{\text{cc-pVDZ}}(\text{fc}) \quad (6.14)$$

zwischen der  $\text{fc}$ -CCSDT(Q)-Energie und der  $\text{fc}$ -CCSDT-Energie ermittelt, wobei die Rechnungen mit cc-pVDZ-Basissatz durchgeführt wurden.

#### 6.6.2.4 Nullpunktsschwingungsenergien

Bei der Berechnung der Nullpunktsschwingungsenergien wurden nicht nur die harmonischen Beiträge wie in Gleichung (6.1) berücksichtigt, sondern auch die anharmonischen, die nach der Schwingungs-Störungstheorie zweiter Ordnung (VPT2) [135] bestimmt wurden. Nach der VPT2-Theorie sind die Schwingungsenergieniveaus durch

$$E(v) = G_0 + \sum_i \omega_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i \geq j} x_{ij} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \left( v_j + \frac{1}{2} \right) \quad (6.15)$$

gegeben.  $\omega_i$  sind die harmonischen Frequenzen in au,  $v_i$  und  $v_j$  die Schwingungsquantenzahlen und  $x_{ij}$  die anharmonischen Korrekturen. Der  $G_0$ -Term sorgt dafür, dass die Resonanz-Terme, die in den  $x_{ij}$  auftreten können, eliminiert werden. Dieser Term wird meistens vernachlässigt, kann aber Beiträge liefern, die nicht unerheblich im Vergleich zu der angestrebten Genauigkeit sind [113, 136–138].

Für die harmonischen Frequenzen werden die harmonischen Kraftkonstanten benötigt, die aus der zweiten Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten bestimmt werden. Die Anharmonizitätskonstanten, die in die anharmonischen Korrekturen eingehen, werden aus dem Kraftfeld dritter Ordnung und Teilen des Kraftfelds vierter

Ordnung bestimmt [135], für die die dritten und teilweise die vierten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten benötigt werden. Der  $G_0$ -Term kann dann aus den harmonischen Frequenzen und den Kraftfeldern berechnet werden [135], die bereits für die anharmonischen Korrekturen bestimmt wurden.

Im Fall der Nullpunktsschwingung ist  $v_i = 0$  und die Nullpunktsschwingungsenergie ist

$$E_{\text{ZPVE}} = G_0 + \sum_i \frac{\omega_i}{2} + \frac{1}{4} \sum_{i \geq j} x_{ij} . \quad (6.16)$$

Der harmonische und anharmonische Beitrag zu den Nullpunktsschwingungsenergien in Gleichung 6.12 wurden getrennt behandelt. Die harmonischen Schwingungsfrequenzen wurden mittels *ae*-CCSD(T)-Rechnungen mit dem cc-pCVQZ-Basissatz bestimmt und damit der harmonische Teil der Nullpunktsschwingungsenergie

$$\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{harm}} = \sum_i \frac{\omega_i}{2} \quad (6.17)$$

berechnet. Die harmonischen Kraftkonstanten wurden aus den analytischen Ableitungen der *ae*-CCSD(T)-Energie [139, 140] bestimmt.

Die anharmonischen Korrekturen und der  $G_0$ -Term, die in den anharmonischen Beitrag zur Nullpunktsschwingungsenergie

$$\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{anharm}} = G_0 + \frac{1}{4} \sum_{i \geq j} x_{ij} \quad (6.18)$$

eingehen, wurden mittels *ae*-CCSD(T)-Rechnungen mit dem cc-pCVTZ-Basissatz bestimmt. Die dritten und vierten Ableitungen dafür wurden numerisch aus den analytischen zweiten Ableitungen bestimmt.

### 6.6.2.5 Diagonale Born-Oppenheimer-Korrektur

In der Born-Oppenheimer-Näherung [141] werden die Kopplungen der elektronischen Wellenfunktion über den Operator der kinetischen Energie der Kerne vernachlässigt. In der adiabatischen Näherung wird der adiabatische Korrekturterm berücksichtigt, der diagonal in der Basis der elektronischen Wellenfunktionen bei verschiedenen Kernkoordinaten ist.

Sellers und Pulay [142] stellten die erste Formulierung der adiabatischen Korrektur innerhalb der Hartree-Fock-Näherung vor. Inzwischen ist die adiabatische Korrektur in der Literatur als diagonale Born-Oppenheimer-Korrektur (*diagonal Born-Oppenheimer correction*, DBOC) bekannt [143, 144].

Nach der Studie von Gauß *et al.* [144] ist der Korrelationsbeitrag zu der diagonalen Born-Oppenheimer-Korrektur relativ klein. Deshalb wurde der Beitrag  $\Delta E_{\text{DBOC}}$  in Gleichung (6.12) mittels HF-Rechnungen mit dem *aug-cc-pVTZ*-Basissatz berechnet.

### 6.6.2.6 Relativistische Effekte

Die skalarrelativistischen Effekte  $\Delta E_{\text{rel}}$  wurden mit *ae-CCSD(T)*-Rechnungen bestimmt, bei denen der Eielektronen-Darwin- und Massen-Geschwindigkeits-Term mit einem störungstheoretischen Ansatz [145] berücksichtigt wurde. Diese Rechnungen wurden mit dem *aug-cc-pCVQZ*-Basissatz durchgeführt.

Die Beiträge  $\Delta E_{\text{SO}}$  durch die Spin-Bahn-Aufspaltung wurden bis zur ersten Ordnung berücksichtigt. Spin-Bahn-Effekte zweiter Ordnung, die aus der Kopplung des Grundzustands mit angeregten Zuständen über den Spin-Bahn-Operator herrühren, wurden nicht mehr berücksichtigt.

Diese Beiträge sind nur für Radikale, deren nicht-relativistischer Grundzustand entartet ist, ungleich null, hier also nur für die Atome C und Cl.  $\Delta E_{\text{SO}}$  wurde aus experimentell bestimmten Spin-Bahn-Aufspaltungen, die der Literatur [146–148] entnommen wurden, bestimmt. Die Werte sind der Unterschied zwischen dem statistisch gewichteten Mittel der Spin-Bahn-Zustände und dem Spin-Bahn-Grundzustand und betragen  $\Delta E_{\text{SO}}(\text{C}) = 0.35 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta E_{\text{SO}}(\text{Cl}) = 3.52 \text{ kJ/mol}$ .

### 6.6.2.7 Ergebnisse

Fast alle Rechnungen wurden mit der Mainz-Austin-Budapest-Version von ACESII [44] durchgeführt. Die RHF-CCSD(T)-Energien mit dem *aug-cc-pCV5Z*-Basissatz wurden mit Molpro [25] berechnet, die CCSDT(Q)-Energien mit dem MRCC-Programm [149] von Kállay. Die Gesamtenergien der Atome und Moleküle sowie die einzelnen Beiträge dazu befinden sich in Tabelle 6.9.

In Tabelle 6.10 sind die Atomisierungsenergien (*total atomization energy*, TAE), die aus den Energien in Tabelle 6.9 bestimmt wurden, und die verschiedenen Beiträge dazu aufgeführt. Der Vergleich der berechneten Atomisierungsenergien von H<sub>2</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit den ATcT-Werten von Ruscic *et al.* [128] zeigt die hohe Genauigkeit, die mit Rechnungen dieser Art erreicht werden kann, die Unterschiede zwischen den berechneten und experimentellen Werten sind alle unter 0.4 kJ/mol.

	H	H <sub>2</sub>	C	Cl	HCl
$E_{\text{HF}}$	-0.500022	-1.133661	-37.693774	-459.489895	-460.112797
$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$	0.000000	-0.040912	-0.151042	-0.665245	-0.713899
$\Delta E_{\text{CCSDT}}$	0.000000	0.000000	-0.000466	-0.000767	-0.000540
$\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}$	0.000000	0.000000	-0.000021	-0.000144	-0.000250
$\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{harm}}$	0.000000	0.010032	0.000000	0.000000	0.006850
$\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{anharm}}$	0.000000	-0.000102	0.000000	0.000000	-0.000054
$\Delta E_{\text{rel}}$	-0.000007	-0.000010	-0.015090	-1.404007	-1.403590
$\Delta E_{\text{DBOC}}$	0.000272	0.000460	0.001660	0.005940	0.006143
$\Delta E_{\text{SO}}$	0.000000	0.000000	-0.000135	-0.001340	0.000000
$E_{\text{ges}}$	-0.499756	-1.164193	-37.858869	-461.555458	-462.218138

	Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl
$E_{\text{HF}}$	-919.010698	-76.855711	-78.070890	-537.013383
$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$	-1.395150	-0.480387	-0.518008	-1.199564
$\Delta E_{\text{CCSDT}}$	-0.000836	0.000223	-0.000167	-0.000297
$\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}$	-0.000703	-0.001018	-0.000622	-0.001083
$\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{harm}}$	0.001276	0.026531	0.050966	0.042668
$\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{anharm}}$	-0.000003	-0.000171	-0.000507	-0.000530
$\Delta E_{\text{rel}}$	-2.807653	-0.029756	-0.029685	-1.433286
$\Delta E_{\text{DBOC}}$	0.011876	0.003673	0.004224	0.009898
$\Delta E_{\text{SO}}$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
$E_{\text{ges}}$	-923.201891	-77.336617	-78.564689	-539.595576

**Tabelle 6.9:** Die Gesamtenergien der Moleküle und die Beiträge dazu aus den Rechnungen nach dem HEAT-Schema (in au).

Die höheren Korrelationsbeiträge  $\Delta E_{\text{CCSDT}}$  und  $\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}$  liefern einen wichtigen Beitrag zu den Atomisierungsenergien und können wenige kJ/mol betragen, wie auch in [113, 114, 130, 131] festgestellt wurde. Besonders wichtig ist dieser Beitrag bei den Molekülen mit Mehrfachbindungen, ist aber auch bei  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HCl}$  nicht unerheblich. Es fällt auf, dass die beiden Beiträge durch  $\Delta E_{\text{CCSDT}}$  und  $\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}$  mit unterschiedlichem Vorzeichen behaftet sind und sich teilweise aufheben. Das weist darauf hin, dass die Genauigkeit der CCSD(T)-Methode teilweise darauf beruht, dass sich die Fehler durch den störungstheoretischen Ansatz und durch die fehlenden höheren Anregungen teilweise kompensieren. Deshalb wird auch durch den Beitrag  $\Delta E_{\text{CCSDT}}$  alleine keine Verbesserung gegenüber CCSD(T) erreicht. Erst der Beitrag durch die Vierfachanregungen ermöglicht eine Genauigkeit, die besser als 1 kJ/mol ist [114].

	$\text{H}_2$	$\text{HCl}$	$\text{Cl}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$
$E_{\text{HF}}$	350.81	322.62	81.15	1229.05	1793.89	1669.49
$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$	107.41	127.74	169.76	468.14	566.91	609.73
$\Delta E_{\text{CCSDT}}$	0	-0.6	-1.83	-3.03	-2.01	-3.68
$\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}$	0	0.28	1.09	2.56	1.52	2.35
$\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{harm}}$	-26.34	-17.99	-3.35	-69.66	-133.81	-112.03
$\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{anharm}}$	0.27	0.14	0.01	0.45	1.33	1.39
$\Delta E_{\text{rel}}$	-0.01	-1.11	-0.95	-1.15	-1.37	-2.42
$\Delta E_{\text{SO}}$	0	-3.52	-7.04	-0.71	-0.71	-4.23
$\Delta E_{\text{DBOC}}$	0.22	0.18	0.01	0.5	0.48	0.47
$\text{TAE}_{\text{ber}}$	432.37	427.76	238.85	1626.15	2226.23	2161.08
$\text{TAE}_{\text{exp}}$	432.06 $\pm 0.00^a$	427.65 $\pm 0.00^a$	239.24 $\pm 0.00^a$	1625.98 $\pm 0.07^a$	2225.88 $\pm 0.06^a$	2159.54 $\pm 2.5^b$
$\text{TAE}_{\text{ber}} - \text{TAE}_{\text{exp}}$	0.31	0.11	-0.39	0.17	0.35	1.63

<sup>a</sup>ATcT-Werte, die der Literatur [131] entnommen wurden.

<sup>b</sup>Experimenteller Wert von Gurvich *et al.* [110].

**Tabelle 6.10:** Beiträge zu den berechneten Atomisierungsenergien  $\text{TAE}_{\text{ber}}$  und der Vergleich mit experimentellen Daten (in kJ/mol).

Die anharmonischen Beiträge zur Nullpunktsschwingungsenergie  $\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{anharm}}$  sind in derselben Größenordnung wie die höheren Korrelationsbeiträge und müssen deshalb berücksichtigt werden. Der Beitrag des  $G_0$ -Terms, der in  $\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{anharm}}$  enthalten ist, beträgt 0.10, 0.02, 0.00, 0.18, 0.77 und 0.03 kJ/mol für die Moleküle  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,

$C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  und  $C_2H_3Cl$  und kann bei der angestrebten Genauigkeit von 1 kJ/mol nicht vernachlässigt werden.

Die relativistischen Korrekturen der Gesamtenergie werden bei den Molekülen, die Chlor enthalten, ziemlich groß, heben sich aber bei der Berechnung der Atomisierungsenergien größtenteils auf. Dies ist nicht überraschend, da die relativistischen Effekte vor allem bei den kernnahen Rumpfelektronen groß sind, auf die die Bildung der chemischen Bindungen nur einen geringfügigen Einfluss hat. Die relativistischen Korrekturen der Atomisierungsenergien sind dadurch ziemlich klein und in derselben Größenordnung wie die anharmonischen Korrekturen der ZPVE.

Die Genauigkeit des störungstheoretischen Ansatzes bei der Berechnung der relativistischen Beiträge wurde durch den Vergleich mit DKH-CCSD(T)-Rechnungen aus [130] überprüft. Die nach dem störungstheoretischen Ansatz berechneten relativistischen Korrekturen der Moleküle HCl,  $Cl_2$ ,  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  weichen um 0.06, 0.11, 0.02 und 0.01 kJ/mol von den DKH-CCSD(T)-Werten ab. Nach diesem Vergleich sollte die störungstheoretische Berücksichtigung der relativistischen Effekte ausreichend sein.

Der Beitrag der Spin-Bahn-Korrektur ist vor allem bei den Molekülen mit Chlor sehr wichtig, da der Beitrag pro Chloratom ca. 3.5 kJ/mol beträgt. Für Kohlenstoff sind die Beiträge 0.35 kJ/mol pro Atom und damit deutlich kleiner, aber keinesfalls vernachlässigbar, wenn die Genauigkeit besser als 1 kJ/mol sein soll.

Die berechneten Werte der Atomisierungsenergien von  $H_2$ , HCl,  $Cl_2$ ,  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten aus früheren HEAT- und  $Wn$ -Studien [113, 114, 130, 131]. Der berechnete Wert der Atomisierungsenergie von  $C_2H_3Cl$  ist 2161.1 kJ/mol und liegt innerhalb der Fehlergrenzen des experimentellen Wertes von Gurvich *et al.* [110].

In Tabelle 6.11 werden die berechneten Standardbildungsenthalpien mit den verfügbaren experimentellen Werten verglichen. Der Berechnung der Standardbildungsenthalpien wurden experimentell bestimmte Standardbildungsenthalpien der Atome H, C und Cl zugrunde gelegt. Die Werte für H und C von 216.03 und 711.58 kJ/mol wurden der Literatur [114] entnommen, der für Cl ( $119.62 \pm 0.012$  kJ/mol) ist aus [110]. Die Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^0(0\text{ K})$  wurden daraus und aus den Atomisierungsenergien  $TAE_{\text{ber}}$ , die in Tabelle 6.10 aufgeführt sind, berechnet. Nach demselben

Schema wurden Standardbildungsenthalpien aus den experimentell bestimmten Atomisierungsenergien  $\text{TAE}_{\text{exp}}$  bestimmt. Außerdem sind in Tabelle 6.10 experimentell ermittelte Standardbildungsenthalpien aus den Bänden von Gurvich *et al.* [110, 127] aufgeführt. Die Werte sind bei allen Molekülen, außer  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ , in sehr guter Übereinstimmung. Bei  $\text{C}_2\text{H}_2$  stimmen die Ergebnisse dieser Arbeit mit dem ATcT-Wert aus [114] von  $228.82 \pm 0.30$  kJ/mol sehr gut überein und der Wert von Gurvich *et al.* ist etwas zu niedrig. Nimmt man eine entsprechende Genauigkeit der Rechnungen im Fall von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  an, erhält man eine Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^0(0 \text{ K})$  von 29.79 kJ/mol mit einer konservativen Fehlerabschätzung von  $\pm 1$  kJ/mol.

	$\text{H}_2$	$\text{HCl}$	$\text{Cl}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$
$\Delta_f H^0(0 \text{ K})$	-0.31	-92.11	0.39	229.07	61.05	29.79
$\Delta_f H^0(0 \text{ K})$ aus exp. TAE	0.00	-92.00	0.00	229.24	61.40	31.42
Exp. $\Delta_f H^0(0 \text{ K})$ [110, 127]	0.00	-92.13	0.00	227.96	60.92	30.57
$\Delta_f H^{0,\text{harm}}(298.15 \text{ K})$	-0.09	-92.18	0.51	228.42	52.42	22.15
$\Delta_f H^{0,\text{anharm}}(298.15 \text{ K})$	-0.09	-92.18	0.52	228.32	52.45	22.20
Exp. $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ [150]	0.00	-92.31	0.00	226.7	52.47	21–38.1
Exp. $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ [110, 127]	0.00	-92.31	0.00	227.4	52.4	23.00

**Tabelle 6.11:** Berechnete und experimentell ermittelte Standardbildungsenthalpien (in kJ/mol).

Im Fall der Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$  wurden die CODATA-Standardbildungsenthalpien [151] bei 298.15 K für die Atome benutzt (H:  $217.998 \pm 0.006$  kJ/mol, C:  $716.68 \pm 0.45$  kJ/mol, Cl:  $121.301 \pm 0.008$  kJ/mol). Die thermischen Korrekturen wurden, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, bestimmt. Diese wurden sowohl mit den harmonischen Frequenzen als auch mit den anharmonischen Grundschrwingungen berechnet. Damit wurden die entsprechenden Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^{0,\text{harm}}(298.15 \text{ K})$  und  $\Delta_f H^{0,\text{anharm}}(298.15 \text{ K})$  bestimmt. Die Unterschiede durch die Verwendung der anharmonischen Grundschrwingungen sind maximal 0.1 kJ/mol und damit vernachlässigbar.

Die berechneten Standardbildungsenthalpien stimmen bei allen Molekülen gut mit den experimentellen Werten überein. Die Abweichungen sind bei den Molekülen außer  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  zwischen 0.09 und 1.6 kJ/mol. Bei dem Vergleich muss auch der große Fehlerbalken der experimentellen Standardbildungsenthalpie des Kohlenstoffatoms berück-

sichtigt werden, die in den berechneten Wert eingeht. Die Standardbildungsenthalpie des C-Atoms lässt sich leider nicht zufriedenstellend mit *ab-initio*-Rechnungen ermitteln, da die Berechnung von Graphit ein Problem darstellt.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich für die Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^0 = 22.20$  kJ/mol des Vinylchlorids bei 298.15 K eine konservative Fehlerabschätzung von  $\pm 2$  kJ/mol. Damit können die vier untersten Werte in Tabelle 6.8 bestätigt werden. Die anderen sind eindeutig zu groß.

In Tabelle 6.12 werden schließlich die berechneten Reaktionsenthalpien mit denen, die aus experimentellen Standardbildungsenthalpien bestimmt wurden, verglichen und die einzelnen Beiträge zu den berechneten Reaktionsenthalpien betrachtet. Die Literaturzitate in Tabelle 6.12 beziehen sich auf die Quelle, der die Standardbildungsenthalpie von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  entnommen wurde (siehe Tabelle 6.8). Es wurden nur die Werte verwendet, die durch den berechneten als bestätigt angesehen werden können, wie im letzten Absatz diskutiert wurde.

Die berechneten Reaktionsenthalpien  $\Delta_r H^{0,\text{harm}}$ (298.15 K) und  $\Delta_r H^{0,\text{anharm}}$ (298.15 K) stimmen gut mit den experimentellen Werten überein, soweit man das aus der Diskussion der Fehler in den Standardbildungsenthalpien weiter oben erwarten kann. Es fällt auf, dass sich die sehr großen Korrelationsbeiträge zu den Atomisierungsenergien (siehe Tabelle 6.10) in der Reaktion (R1) fast völlig aufheben und auch bei (R2) deutlich kleiner werden. Bei der Reaktion  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$  (R1) handelt es sich um eine sogenannte isodesmische Reaktion [115], bei der sich die Anzahl und Art der Bindungen während der Reaktion nicht verändert. Es ist bekannt, dass diese Art von Reaktionen besonders leicht durch quantenchemische Rechnungen beschrieben werden kann [113], was hier sehr deutlich wird. Auch die anderen Beiträge sind bei dieser Reaktion klein und fast immer kleiner als bei Reaktion (R2).

Bei der Reaktion  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  (R2) reagieren zwei Moleküle zu einem einzelnen, wodurch sich die Zahl der Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade verändert. Damit erklären sich die großen Beiträge  $\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{harm}}$  und  $\Delta E_{\text{T}}$ . Auch der Korrelationsbeitrag ist bei dieser Reaktion, die nicht isodesmisch ist, um eine Größenordnung größer. Dabei spielt sicher auch eine Rolle, dass die Dreifachbindung des Acetylens zu einer Doppelbindung im Vinylchlorid reagiert.

Mit den Rechnungen nach dem HEAT-Schema wurden für Vinylchlorid eine Standardbildungsenthalpie von  $29.79 \pm 1$  kJ/mol bei 0 K und eine von  $22.20 \pm 2$  kJ/mol ermit-

	R1	R2
$E_{\text{HF}}^{\infty}$	-117.08	-117.82
$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$	-0.80	-13.86
$\Delta E_{\text{CCSDT}}$	0.44	0.05
$\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}$	-0.02	0.49
$\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{harm}}$	-7.15	24.38
$\Delta E_{\text{ZPVE}}^{\text{anharm}}$	-0.19	-0.80
$\Delta E_{\text{REL}}$	1.21	0.16
$\Delta E_{\text{SO}}$	0.00	0.00
$\Delta E_{\text{DBOC}}$	-0.16	0.22
$\Delta E_{\text{T}}^{\text{harm}}$	0.79	-6.92
$\Delta E_{\text{T}}^{\text{anharm}}$	0.80	-6.76
$\Delta_r H(0 \text{ K})$	-123.75	-107.18
$\Delta_r H^{0,\text{harm}}(298.15 \text{ K})$	-122.96	-114.10
$\Delta_r H^{0,\text{anharm}}(298.15 \text{ K})$	-122.95	-113.94
$\Delta_r H^{0,\text{exp}}(298.15 \text{ K})$ [108]	-123.80	-113.40
$\Delta_r H^{0,\text{exp}}(298.15 \text{ K})$ [111]	-123.09	-112.69
$\Delta_r H^{0,\text{exp}}(298.15 \text{ K})$ [127]	-121.80	-111.40
$\Delta_r H^{0,\text{exp}}(298.15 \text{ K})$ [112]	-122.80	-112.40

**Tabelle 6.12:** Berechnete Reaktionsenthalpien für die Reaktionen  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$  (R1) und  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  (R2), die einzelnen Beiträge dazu und die experimentellen Werte der Reaktionsenthalpien (in kJ/mol).

telt. Damit können die experimentellen Werte aus der Literatur [108, 111, 112, 127] bestätigt werden. Der Wert von Manion [112] liegt dem berechneten am nächsten. Die Arbeit von Manion [112] ist auch die aktuellste und deshalb wurde dieser Wert in den restlichen Abschnitten dieses Kapitels für die Standardbildungsenthalpie von Vinylchlorid eingesetzt.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden lokale Korrelationsmethoden zur Berechnung von Reaktionsenergien und elektrischen Moleküleigenschaften angewandt und die Auswirkungen der lokalen Näherungen systematisch untersucht. Zur Berechnung der statischen Dipol-Polarisierbarkeiten wurde ein Programm für die analytischen zweiten Ableitungen der MP2- und LMP2-Energien nach einem äußeren elektrischen Feld in Molpro [25] implementiert.

Im ersten Teil der Arbeit werden die theoretischen Grundlagen eingeführt und die Gleichungen zur Berechnung der Dipolmomente und Polarisierbarkeiten aus analytischen ersten und zweiten Ableitungen der LMP2-Energie nach einem äußeren elektrischen Feld hergeleitet. Die erste Ableitung wurde bereits von ElAzhary *et al.* [85] veröffentlicht, wobei die Z-Vektormethode nach Handy und Schaefer [81] verwendet wurde. In dieser Arbeit wird eine alternative Herleitung vorgestellt, die Ableitung nach der Lagrange-Methode, die erstmals von Jørgensen und Helgaker [82] für kanonische MP2-Gradienten verwendet wurde. Das Ergebnis der Lagrange-Methode ist dasselbe wie das der Z-Vektormethode, die Herleitung ist jedoch anschaulicher. Um die zweiten Ableitungen für die Polarisierbarkeiten zu erhalten, wurden dann die Gleichungen zur Berechnung der Dipolmomente nach einem zweiten elektrischen Feld abgeleitet.

Nach diesen Gleichungen wurde ein Programm zur Berechnung von Polarisierbarkeiten in der kanonischen und lokalen MP2-Näherung in das Programmpaket Molpro implementiert. Das Programm wurde für die Lokalisierungsstufe 1 implementiert, bei der die lokalen Näherungen noch nicht effektiv ausgenutzt werden. Bisher können auch nur *ae*-MP2-Rechnungen durchgeführt werden, bei denen alle Elektronen korreliert werden.

Die Ergebnisse des neuen Programms wurden durch den Vergleich mit numerischen Ableitungen überprüft. Dazu wurde die Genauigkeit der numerischen Ableitungen

aus der Dreipunkte- und Fünfpunkteformel abgeschätzt und gezeigt, dass die Ergebnisse der analytischen Ableitungen innerhalb der numerischen Genauigkeit mit den numerischen Ableitungen aus der Fünfpunkteformel übereinstimmen.

Anhand eines Testsatzes von 43 Molekülen wurden die Einflüsse der lokalen Näherungen auf die Berechnung von MP2-Dipolmomenten und -Polarisierbarkeiten untersucht. Die relativen Abweichungen der lokalen MP2-Polarisierbarkeiten mit Standardnäherung von den kanonischen liegen deutlich unter 1 %, wobei Styrol mit 1.3 % aufgrund des delokalisierten  $\pi$ -Systems eine Ausnahme bildet. Durch die Erweiterung der Domänen werden die Abweichungen noch kleiner ( $<0.1$  %, wenn alle Domänen um die PAOs der nächsten Nachbarn erweitert werden) und sind auch bei Styrol unter 0.4 %. Bei den Dipolmomenten kann man denselben Trend beobachten, die relativen Abweichungen sind jedoch teilweise etwas größer, wenn die absoluten Werte der Dipolmomente sehr klein sind. Die absoluten Abweichungen sind auch in diesen Fällen klein.

Die Abweichungen der kanonischen MP2-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten von den experimentellen Werten betragen dagegen im Mittel fast 6 %. Die experimentellen Polarisierbarkeiten selbst sind mit großen Unsicherheiten behaftet. Die experimentellen Dipolmomente sind deutlich genauer. Um die großen Fehler der MP2-Rechnungen zu analysieren, wurden CCSD(T)-Dipolmomente und -Polarisierbarkeiten aus numerischen Ableitungen mit verschiedenen Basissätzen berechnet. Die Fehler der MP2-Werte folgen teilweise daraus, dass die MP2-Näherung zu ungenau ist. Außerdem bewirken die Nullpunktsschwingungen einen Effekt von 1–2 % auf die Polarisierbarkeiten, so dass ein Teil der Fehler aus dem Vernachlässigen der Nullpunktsschwingungskorrekturen resultiert.

Der Einfluss der Paarnäherung auf die Berechnung von Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten wurde anhand von CCSD- und LCCSD-Rechnungen für einen Testsatz von 16 Molekülen in einem gemeinsamen Projekt mit Tatiana Korona untersucht [96]. Die Abweichungen der LCCSD-Rechnungen ohne Paarnäherung von den kanonischen sind etwas größer als die der LMP2-Rechnungen, die mit dem ersten Testsatz durchgeführt wurden, aber immer noch kleiner als 1 % im Mittel. Das dürfte daran liegen, dass für die LCCSD- und CCSD-Rechnungen ein kleinerer Basissatz verwendet wurde. Die Paarnäherung bedingt keine signifikanten Fehler, in vielen Fällen werden die Abweichungen von den kanonischen Rechnungen durch Fehlerkompensation

---

kleiner. Die Erweiterung der Domänen für die starken Paare um die PAOs der Nachbaratome ( $\text{IEXTS}=1$ ) bewirkt eine Verringerung der Abweichungen. Eine weitere Erweiterung der Domänen führt zu keiner deutlichen Verbesserung, in einigen Fällen wird die Fehlerkompensation gestört, so dass die Fehler größer werden. Der Einfluss der Orbitalrelaxation ist bei den kanonischen CCSD-Rechnungen klein (1–2 %), da diese weitgehend durch den exponentiellen Ansatz der Wellenfunktion erfasst wird. Durch die lokalen Näherungen kann die Orbitalrelaxation nicht mehr ausreichend durch die LCCSD-Rechnungen ausgeglichen werden, so dass die LCCSD-Ergebnisse ohne Berücksichtigung der Orbitalrelaxation unbrauchbar sind.

Vergleicht man die Abweichungen durch die lokalen Näherungen mit den Fehlern der kanonischen Rechnungen gegenüber den experimentellen Werten, so steht der Anwendung der lokalen Methoden zur Berechnung von Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten nichts im Wege.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Reaktionsenergien, die bereits Gegenstand der Diplomarbeit [45] waren, durch genauere Rechnungen mit größeren Basissätzen und MP2-Geometrien statt DFT-Geometrien verbessert. Damit und durch die Verwendung des *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatzes konnten die mittleren Fehler der CCSD(T)-Rechnungen von  $\Delta_{\text{mittel}} = 2.0$  kcal/mol mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 2.1$  kcal/mol aus der Diplomarbeit auf  $\Delta_{\text{mittel}} = 0.59$  kcal/mol und  $\sigma = 0.49$  kcal/mol verringert werden. Mit dem *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz erhält man  $\Delta_{\text{mittel}} = 0.83$  kcal/mol und  $\sigma = 0.70$  kcal/mol. Diese Werte sind in der Größenordnung der „chemischen“ Genauigkeit von 1 kcal/mol, mit der thermochemische Größen wie die Standardbildungsenthalpien im allgemeinen experimentell ermittelt werden.

Durch Basissatzextrapolation oder durch einen noch größeren Basissatz konnte keine Verringerung der Fehler mehr erzielt werden. Auch die Verbesserung der Nullpunktsschwingungsenergien und thermischen Korrekturen durch MP2- statt DFT-Rechnungen hatte keine große Auswirkung. Da die Unsicherheiten in den experimentellen Werten in der gleichen Größenordnung wie die Fehler der Rechnungen sind, lassen sich die Unterschiede der Fehler der verschiedenen Rechnungen nicht mehr beurteilen.

Vergleicht man die lokalen MP2- und CCSD(T)-Rechnungen ohne Paarnäherung mit den entsprechenden kanonischen, so findet man eine Abweichung von  $\Delta_{\text{mittel}} \approx 1$  kcal/mol und  $\sigma \approx 1$  kcal/mol, wenn der *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz verwendet

wird und eine von  $\Delta_{\text{mittel}} = 0.5$  kcal/mol und  $\sigma = 0.4$  kcal/mol mit dem *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz. Durch die Erweiterung der Domänen (**IEXT=1**) verringern sich die Abweichungen auf  $\Delta_{\text{mittel}} = 0.3$  kcal/mol und  $\sigma = 0.3$  kcal/mol mit dem *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz und auf  $\Delta_{\text{mittel}} = 0.2$  kcal/mol und  $\sigma = 0.1$  kcal/mol mit dem *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz.

Durch die Paarnäherung werden die Fehler der Standarddomänennäherung teilweise kompensiert, so dass die LCCSD(T0)-Rechnungen mit Paarnäherung weniger von den kanonischen abweichen als die ohne Paarnäherung. Bei den Rechnungen mit dem *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz ist diese Fehlerkompensation ausgeprägter als bei denen mit dem *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz. Durch die Erweiterung der Domänen oder die Erweiterung der Paarliste (d.h. die Liste der Paare, die mit LCCSD berechnet werden) wird die Fehlerkompensation gestört und die Abweichungen werden größer. Um eine Verbesserung zu erhalten, muss beides, die Domänen und die Paarlisten, vergrößert werden.

Die LCCSD(T0)-Rechnungen mit erweiterten Domänen und Paarlisten können durch eine Korrektur mit kanonischen MP2-Energien verbessert werden, so dass die mittleren Abweichungen und Standardabweichungen bei Verwendung des *aug-cc-pV(T+d)Z*- und des *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatzes ca. 0.1 kcal/mol sind.

Vergleicht man den mittleren Fehler und die Standardabweichung der LCCSD(T0)-Rechnungen mit Standardnäherungen und dem *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz gegenüber den experimentellen Werten mit denen der entsprechenden kanonischen Rechnungen, so sind diese fast gleich groß. Den Fehlern durch die lokalen Näherungen stehen die BSSE-Fehler der kanonischen Rechnungen gegenüber. Im Mittel sind diese Fehler gleich bedeutend, so dass die Abweichungen der lokalen Rechnungen von den kanonischen sich in den mittleren Fehlern gegenüber den experimentellen Werten nicht widerspiegeln. Die gleichzeitige Erweiterung der Domänen und Paarlisten bewirkt bei den Rechnungen mit dem *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz keine Verbesserung.

Bei den kanonischen CCSD(T)-Rechnungen bewirkt die Verbesserung des Basissatzes eine deutliche Verringerung der Fehler, jedoch nicht bei den LCCSD(T0)-Rechnungen mit Standardnäherungen. Erst durch die gleichzeitige Erweiterung der Domänen und Paarlisten bei den LCCSD(T0)-Rechnungen mit dem *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz werden die Fehler so weit verringert, dass sie nur noch wenig größer als die der kanonischen Rechnungen sind.

---

Für die LCCSD(T0)-Rechnungen mit dem *aug-cc-pV(T+d)Z*-Basissatz sind also die lokalen Standardnäherungen ausreichend, bei denen mit dem *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz sollten jedoch die Domänen und Paarlisten erweitert werden, um eine deutliche Verbesserung gegenüber den Rechnungen mit *aug-cc-pV(T+d)Z* zu erzielen.

Außerdem wurde gezeigt, dass sich die Fehler durch die lokalen Näherungen und der Basissatzfehler mit basissatzextrapolierten kanonischen DF-MP2-Energien korrigieren lassen. Mit LCCSD(T0)/*aug-cc-pV(T+d)Z* und den MP2-Korrekturen kann man eine ähnliche Genauigkeit erzielen wie mit CCSD(T)/*aug-cc-pV(Q+d)Z*-Rechnungen. Da die LCCSD(T0) und die DF-MP2-Rechnungen für deutlich größere Systeme durchgeführt werden können als die CCSD(T)-Rechnungen, erreicht man mit dieser Methode eine Erweiterung der Anwendbarkeit bei gleicher Genauigkeit.

Am Schluss wird ein Projekt vorgestellt, das gemeinsam mit Michael Harding und Jürgen Gauß durchgeführt wurde [46]. In der Literatur [104–112] findet man Werte von 21 kJ/mol bis zu 38.1 kJ/mol für die Standardbildungsenthalpie von Vinylchlorid. Um entscheiden zu können, welche Werte die Standardbildungsenthalpie richtig wiedergeben, wurden hochgenaue Rechnungen nach dem HEAT-Schema [113,114] durchgeführt. Damit wurde eine Standardbildungsenthalpie von  $\Delta_f H^0 = 22.20 \pm 2$  kJ/mol ermittelt. Vier der neun experimentellen Werte konnten damit bestätigt werden.



## 8 Summary

In the present work local correlation methods have been applied to the calculation of reaction energies and electric properties of molecules. The effects of the local approximations have been studied systematically. A new program was implemented in the Molpro package for calculating static dipole polarizabilities from analytical derivatives in the canonical and local MP2 schemes.

In the first part the theoretical background is presented. The first and second derivatives of the LMP2 energy with respect to an external electric field for the calculation of the dipole moment and polarizabilities are derived. ElAzhary *et al.* [85] used the z-vector method of Handy and Schaefer for the first derivative of the LMP2 energy. In this work, an alternative derivation is presented using the Lagrange method introduced by Jørgensen and Helgaker for canonical MP2 gradients. Both methods lead to the same working equations, but the Lagrange method presents a clearer and direct way. In order to get the equations for the polarizabilities, the equations of the dipole moments are differentiated a second time.

Following these equations, a program for the calculation of the polarizabilities was implemented in Molpro. This program was written using the `local=1` implementation in Molpro where the local approximations are not used effectively. Furthermore, only all electron MP2 calculations are possible so far.

The results of the new program have been checked using numerical derivatives. For this purpose, the accuracy of the numerical results using the 3- and 5-point formulae has been estimated. It is shown that the results of the analytical derivative program and the numerical derivatives from the 5-point formula are the same within the numerical accuracy.

The influence of the local approximations on MP2 dipole moments and polarizabilities was examined for a test set of 43 molecules. The relative errors of the local MP2

polarizabilities are distinctly less than 1 % with the exception of styrene, due to its large delocalized  $\pi$ -system. The errors can be reduced to less than 0.1 % by extending the domains for all pairs. Even for styrene the errors are below 1 % if the domains are extended. The dipole moments show the same trend but the relative error becomes large when the value of the dipole moment is small. However, the absolute errors remain small.

The errors of the canonical MP2 dipole moments and polarizabilities with respect to the experimental values are nearly 6 %. The experimental polarizabilities themselves are tainted with a large uncertainty. However, the experimental dipole moments are more accurate. In order to analyze the large errors of the MP2 calculations CCSD(T) dipole moments and polarizabilities were calculated using different basis sets. The large errors of MP2 are a) due to the MP2 approximation and b) due to the neglect of the zero point vibrational correction which has an effect of 1–2 % on the polarizabilities.

The effect of the pair approximation on CCSD dipole moments and polarizabilities was studied in collaboration with Tatiana Korona for a test set of 16 molecules. The deviations of the local CCSD values (without weak pair approximation) with respect to the canonical CCSD for this test set is somewhat larger than for the test set used above. The pair approximation causes significant errors, but in many cases the results improve due to error compensation. The domain extension for the strong pairs by the PAOs of the next neighboring atoms reduces the errors. Further extension of the domains does not lead to any significant improvement. In some cases the errors increase due to a worse error compensation with the weak pair approximation. The effect of the orbital relaxation in the canonical CCSD is quite small (1-2 %), which is due to the fact that the exponential *ansatz* of the wavefunction accounts for the main part of the orbital relaxation. Due to the local approximation, the orbital relaxation cannot be covered by the LCCSD method sufficiently, so that LCCSD with unrelaxed orbitals is unusable. The local approximations errors are generally smaller than those of the canonical results with respect to the experimental values. Therefore local methods can be usable for calculating dipole moments and polarizabilities.

The second part of this work deals with reaction energies which were already subject of my diploma thesis [45]. These calculations were repeated using larger basis sets and better geometries (MP2 geometries instead of DFT geometries), in order to improve the agreement with the experimental values. The CCSD(T) calculations reported in

---

the diploma thesis hold an average error of  $\Delta_{aver} = 2.0$  kcal/mol with a standard deviation of  $\sigma = 2.1$  kcal/mol. Using MP2 geometries and the *aug-cc-pV(Q+d)Z* basis set, the errors of the CCSD(T) calculations can be reduced to  $\Delta_{aver} = 0.59$  kcal/mol and  $\sigma = 0.49$  kcal/mol. The errors found in CCSD(T)/*aug-cc-pV(T+d)Z* calculations are  $\Delta_{aver} = 0.83$  kcal/mol and  $\sigma = 0.70$  kcal/mol. These errors are within the "chemical" accuracy of 1 kcal/mol, which is usually the accuracy of thermochemical experimental values.

Using a larger basis set or basis set extrapolation, the errors cannot be reduced. Also, the calculation of the zero point vibrational energies and the temperature corrections at the MP2 level of theory instead of DFT leads to no significant improvement. The uncertainties of the experimental values are in the same order of magnitude as the errors of the calculated reaction energies, so that one cannot evaluate the source of the errors.

Comparing the results of local MP2 and CCSD(T) calculations without weak pair approximation with the canonical ones, one can find a deviation of  $\Delta_{aver} \approx 1$  kcal/mol and  $\sigma \approx 1$  kcal/mol using the *aug-cc-pV(T+d)Z* basis set and  $\Delta_{aver} = 0.5$  kcal/mol and  $\sigma = 0.4$  kcal/mol using the *aug-cc-pV(Q+d)Z* basis set. Extending the domains reduces the deviation to  $\Delta_{aver} = 0.3$  kcal/mol and  $\sigma = 0.3$  kcal/mol and to  $\Delta_{aver} = 0.3$  kcal/mol and  $\sigma = 0.3$  kcal/mol using the *aug-cc-pV(T+d)Z* and *aug-cc-pV(Q+d)Z* basis sets, respectively.

The errors due to the standard domain approximation are partly compensated by the weak pair approximation. So the LCCSD(T0) values with weak pair approximation differ less from the canonical ones than the LCCSD(T0) values without weak pair approximation. This error compensation is more distinctive if the *aug-cc-pV(T+d)Z* basis set is used. By individually extending either the domains or the strong pair list, the error compensation becomes less effective and the deviations increase. In order to get better results one must extend both, the domains and the strong pair list.

The LCCSD(T0) calculations with extended domains and strong pair list can be improved using a canonical MP2 correction. This correction reduces the average absolute errors and the standard deviations of the calculations with the *aug-cc-pV(T+d)Z* and *aug-cc-pV(Q+d)Z* basis sets to about 0.1 kcal/mol.

If the *aug-cc-pV(T+d)Z* basis set is used, the deviations of the local CCSD(T) calculations with standard approximations from the experimental values do not change

much, compared to the canonical results. The canonical values are tainted by the BSSE error, which does not arise in the local case. On average, the BSSE error and the one due to the local approximations are of the same magnitude. The extension of the domains and of the strong pair list does not improve the results, even if both are extended.

The use of the *aug-cc-pV(Q+d)Z* basis set together with the canonical CCSD(T) method leads to a significant reduction of the errors, but not in the local case with standard approximations. To improve the *aug-cc-pV(Q+d)Z* results, one has to extend the domains and the strong pair list in the local calculation. Using this extensions, the errors are slightly larger than in the canonical case. In conclusion, if the *aug-cc-pV(T+d)Z* basis set is used, the standard local approximations are sufficient. However, if the *aug-cc-pV(Q+d)Z* basis set is used, the domains and the strong pair list have to be extended to obtain better results than with the *aug-cc-pV(T+d)Z* basis set.

Furthermore the errors due to the local approximations and the truncated basis set can be corrected using basis set extrapolated canonical DF-MP2 energies. The LCCSD(T0)/*aug-cc-pV(T+d)Z* level of theory together with these MP2 corrections performs as well as canonical CCSD(T)/*aug-cc-pV(Q+d)Z*. The LCCSD(T0) and DF-MP2 calculations can be carried out for much larger systems, so that this method presents an improvement of the applicability without great loss in the accuracy.

In the last chapter, a project in collaboration with Michael Harding and Jürgen Gauss is presented. [46] In the literature, there are values ranging from 21 kJ/mol up to 38.1 kJ/mol [104–112] for the standard heat of formation of vinyl chloride. In order to evaluate this data, high-accurate calculations were carried out for the molecules involved in two reactions of vinyl chloride. The HEAT scheme [113,114] was applied to these molecules. The resulting standard heat of formation for vinyl chloride is  $\Delta_f H^0 = 22.20 \pm 2$  kJ/mol which is in agreement with four of the nine experimental values found in the literature.

# A Mathematischer Anhang

## A.1 Transformation der MP2-Gleichungen in PAO-Basis

Mit dem Projektionsoperator aus Gleichung (3.12)

$$\mathbf{P} = \mathbf{C}_{\text{virt}} \mathbf{C}_{\text{virt}}^\dagger \mathbf{S} \quad (\text{A.1})$$

wird das Residuum in AO-Basis

$$\mathbf{R}_{\text{AO}}^{ij} = \mathbf{S} \mathbf{C}_{\text{virt}} \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{C}_{\text{virt}}^\dagger \mathbf{S} \quad (\text{A.2})$$

in PAO-Basis transformiert. Da die Residuummatrix  $\mathbf{R}^{ij}$  nur im Raum der virtuellen Orbitale definiert sind und  $\mathbf{C}_{\text{virt}}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}_{\text{virt}} = \mathbf{1}$  ist, kann man die Residuen  $R_{ab}^{ij}$  direkt in PAO-Basis transformieren:

$$\mathbf{R}_{\text{PAO}}^{ij} = \mathbf{P}^\dagger \mathbf{R}_{\text{AO}}^{ij} \mathbf{P} = \mathbf{P}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}_{\text{virt}} \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{C}_{\text{virt}}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{P} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q} \quad (\text{A.3})$$

mit den Projektionsoperatoren

$$\mathbf{Q} = \mathbf{C}_{\text{virt}}^\dagger \mathbf{S} . \quad (\text{A.4})$$

Der virtuell-virtuelle Teil der Austauschintegral-, Fock- und Überlappungsmatrix transformiert jeweils gleich:

$$\mathbf{K}_{\text{PAO}}^{ij} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{K}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q} , \quad \mathbf{f}_{\text{PAO}} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{f}_{\text{MO}} \mathbf{Q} \quad (\text{A.5})$$

und

$$\mathbf{S}_{\text{PAO}} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{C}_{\text{virt}}^\dagger \mathbf{S}_{\text{AO}} \mathbf{C}_{\text{virt}} \mathbf{Q} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} . \quad (\text{A.6})$$

Die Transformation der Amplituden erhält man aus der Korrelationsfunktion für ein Paar  $(ij)$

$$\begin{aligned}
 \Psi_{ij} &= \sum_{rs} T_{rs}^{ij} |\Phi_{ij}^{rs}\rangle = \sum_{rs} T_{rs}^{ij} \|\cdots \tilde{\chi}_r \tilde{\chi}_s \cdots\| = \sum_{rs} T_{rs}^{ij} \|\cdots \sum_{\mu\nu} P_{\mu r} P_{\nu s} \chi_{\mu} \chi_{\nu} \cdots\| \\
 &= \sum_{rs} T_{rs}^{ij} \|\cdots \sum_{ab} Q_{ar} Q_{bs} \phi_a \phi_b \cdots\| = \sum_{rs} \sum_{ab} Q_{ar} Q_{bs} T_{rs}^{ij} \|\cdots \phi_a \phi_b \cdots\| \\
 &= \sum_{ab} [\mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij} \mathbf{Q}^\dagger]_{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

damit ist

$$\mathbf{T}_{\text{MO}}^{ij} = \mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij} \mathbf{Q}^\dagger . \tag{A.8}$$

### A.1.1 Die Residuum-Gleichung in PAO-Basis

Einsetzen der Transformationen (A.3), (A.5), (A.6) und (A.8) in Gleichung (2.29) ergibt:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}_{\text{PAO}}^{ij} &= \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{K}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q} + \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{f}_{\text{MO}} \mathbf{T}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q} + \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{T}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{f}_{\text{MO}} \mathbf{Q} \\
 &\quad - \sum_k \left\{ f_{ik} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{T}_{\text{MO}}^{kj} \mathbf{Q} + f_{kj} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{T}_{\text{MO}}^{ik} \mathbf{Q} \right\} \\
 &= \mathbf{K}_{\text{PAO}}^{ij} + \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{f}_{\text{MO}} \mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} + \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{f}_{\text{MO}} \mathbf{Q} \\
 &\quad - \sum_k \left\{ f_{ik} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{kj} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} + f_{kj} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ik} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \right\} \\
 &= \mathbf{K}_{\text{PAO}}^{ij} + \mathbf{f}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij} \mathbf{S}_{\text{PAO}} + \mathbf{S}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij} \mathbf{f}_{\text{PAO}} \\
 &\quad - \sum_k \left\{ f_{ik} \mathbf{S}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{kj} \mathbf{S}_{\text{PAO}} + f_{kj} \mathbf{S}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ik} \mathbf{S}_{\text{PAO}} \right\} \\
 &= \mathbf{K}_{\text{PAO}}^{ij} + \mathbf{f}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij} \mathbf{S}_{\text{PAO}} + \mathbf{S}_{\text{PAO}} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ij} \mathbf{f}_{\text{PAO}} \\
 &\quad - \mathbf{S}_{\text{PAO}} \sum_k \left\{ f_{ik} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{kj} + f_{kj} \mathbf{T}_{\text{PAO}}^{ik} \right\} \mathbf{S}_{\text{PAO}}
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

### A.1.2 Das Hylleraas-Funktional in PAO-Basis

Einsetzen der transformierten Austausch- und Residuums-Matrizen in Gleichung (2.30) ergibt:

$$E_2 = \sum_{ij} \text{tr}((\mathbf{K}_{\text{PAO}}^{ij} + \mathbf{R}_{\text{PAO}}^{ij}) \tilde{\mathbf{T}}_{\text{PAO}}^{ji}) . \tag{A.10}$$

### A.1.3 MP2 in der Lokalisierungsstufe 1

In der Lokalisierungsstufe 1 sind die Amplituden in MO-Basis und die Residuen werden damit in MO-Basis berechnet und nur für die Aktualisierung in PAO-Basis transformiert:

$$\mathbf{R}_{\text{PAO}}^{ij} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{Q} . \quad (\text{A.11})$$

Die Berechnung der Aktualisierung erfolgt dann, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, in PAO-Basis. Die Aktualisierung  $\Delta T_{rs}^{ij}$  wird dann sofort in MO-Basis transformiert:

$$\Delta T_{ab}^{ij} = \sum_{rs} Q_{ar} \Delta T_{rs}^{ij} Q_{bs} \quad (\text{A.12})$$

und zu den Amplituden des vorherigen Schritts addiert.

Da die Fockmatrix in lokaler Basis nicht diagonal ist, müssen die Residuen nach der allgemeinen Form (siehe Gleichung (2.29)) berechnet werden:

$$\mathbf{R}_{\text{MO}}^{ij} = \mathbf{K}_{\text{MO}}^{ij} + \mathbf{f} \mathbf{T}_{\text{MO}}^{ij} + \mathbf{T}_{\text{MO}}^{ij} \mathbf{f} - \sum_k \{ f_{ik} \mathbf{T}_{\text{MO}}^{ij} + f_{kj} \mathbf{T}_{\text{MO}}^{ij} \} . \quad (\text{A.13})$$

Die Lösung der Amplituden ist konvergiert, wenn die Residuen in PAO-Basis innerhalb der Domänen null sind. Die Residuen in MO-Basis müssen jedoch nicht null sein und sind es im allgemeinen auch nicht. Die Residuen in MO-Basis sind nur dann null, wenn die Domänen vollständig sind, d.h. das Boughton-Pulay-Kriterium ist 1 und der Raum, in den die Anregungen erfolgen, ist nicht beschränkt. In diesem Fall entspricht das Ergebnis des lokalen MP2 dem des kanonischen.

Für die Ableitung des Hylleraas-Funktionalen werden die Amplituden in PAO-Basis benötigt und müssen aus der MO-Basis zurücktransformiert werden. Dazu wird die Inverse der Matrix  $\mathbf{Q}$  benötigt. Zur Bestimmung der Transformationsmatrix  $\mathbf{W}^{[ij]}$ , die die Residuen in PAO-Basis in die pseudokanonische Basis transformiert, wird der Hartree-Fock-Formalismus angewandt. Es gilt analog zum Hartree-Fock-Ansatz innerhalb einer Paardomäne  $[ij]$  die Orthogonalitätsbedingung

$$\mathbf{W}^{[ij]\dagger} \mathbf{S}_{\text{PAO}} \mathbf{W}^{[ij]} = \mathbf{1} . \quad (\text{A.14})$$

Gesucht werden die Transformationen  $\mathbf{W}^{[ij]}$ , die den Fockoperator innerhalb einer Domäne  $[ij]$  orthogonalisieren:

$$[\mathbf{W}^{[ij]\dagger} \mathbf{f}^{[ij]} \mathbf{W}^{[ij]}]_{ab} = \delta_{ab} \epsilon_a^{[ij]} . \quad (\text{A.15})$$

Durch Multiplikation von links mit

$$[\mathbf{W}^{[ij]\dagger}]^{-1} = \mathbf{S}_{\text{PAO}} \mathbf{W}^{[ij]} \quad (\text{A.16})$$

erhält man die Bestimmungsgleichung für die  $\mathbf{W}^{[ij]}$

$$\sum_s f_{rs}^{[ij]} W_{sa}^{[ij]} = \sum_s S_{rs} W_{sa}^{[ij]} \delta_{ra} \epsilon_a^{[ij]} \quad \text{für } r, s \in [ij], \quad (\text{A.17})$$

die der Hartree-Fock-Roothaan-Gleichung entspricht.

Für die Bestimmung der Inversen der Matrix  $\mathbf{Q}$  wird die Beziehung

$$\mathbf{S}_{\text{PAO}} \mathbf{W}^{[ij]} \mathbf{W}^{[ij]\dagger} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{W}^{[ij]} \mathbf{W}^{[ij]\dagger} = \mathbf{1} \quad (\text{A.18})$$

ausgenutzt.

## A.2 Parametrisierung der Änderungen der Lokalisierungskoeffizienten

Die Änderung der Lokalisierungsmatrix  $\mathbf{W}$  durch ein elektrisches Feld  $\mathcal{E}_1$  wird durch eine Transformation  $\mathbf{V}(\mathcal{E}_1)$  ausgedrückt:

$$\mathbf{W}(\mathcal{E}_1) = \mathbf{W}^{(0)} \mathbf{V}(\mathcal{E}_1). \quad (\text{A.19})$$

Die gestörten lokalisierten Orbitale sollen orthogonal bleiben:

$$\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \sum_{kl} V_{ki}(\mathcal{E}_1) \underbrace{\langle \phi_k | \phi_l \rangle}_{\delta_{kl}} V_{lj}(\mathcal{E}_1) = [\mathbf{V}^\dagger(\mathcal{E}_1) \mathbf{V}(\mathcal{E}_1)]_{ij} = \delta_{ij}. \quad (\text{A.20})$$

Das heißt, dass die Matrix  $\mathbf{V}(\mathcal{E}_1)$  unitär sein muss und als Reihe

$$\mathbf{V}(\mathcal{E}_1) = \exp(\mathbf{V}^{\mathcal{E}_1}) = \mathbf{1} + \mathbf{V}^{\mathcal{E}_1} + \frac{1}{2!} \mathbf{V}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{V}^{\mathcal{E}_1} + \frac{1}{3!} \mathbf{V}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{V}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{V}^{\mathcal{E}_1} + \dots \quad (\text{A.21})$$

mit der antisymmetrischen Matrix  $\mathbf{V}^{\mathcal{E}_1} = -\mathbf{V}^{\mathcal{E}_1\dagger}$  entwickelt werden kann.

Die Ableitung der Lokalisierungsmatrix nach dem elektrischen Feld  $\mathcal{E}_1$  an der Stelle  $\mathcal{E}_1 = 0$  ist damit:

$$W_{ij}^{\mathcal{E}_1} = \left( \frac{\partial W_{ij}}{\partial \mathcal{E}_1} \right)_{\mathcal{E}=0} = [\mathbf{W} \mathbf{V}^{\mathcal{E}_1}]_{ij}. \quad (\text{A.22})$$

Die Ableitung der LMO-Koeffizienten  $\mathbf{L} = \mathbf{C}\mathbf{W}$  ist

$$L_{ij}^{\mathcal{E}_1} = \left( \frac{\partial L_{ij}}{\partial \mathcal{E}_1} \right)_{\mathcal{E}=0} = [\mathbf{C}\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1}\mathbf{W}]_{ij} + [\mathbf{C}\mathbf{W}\mathbf{V}^{\mathcal{E}_1}]_{ij}. \quad (\text{A.23})$$

Da  $U_{ij}^{\mathcal{E}_1} = U_{ab}^{\mathcal{E}_1} = 0$  ist, kann man folgendermaßen zusammenfassen:

$$\mathbf{L}^{\mathcal{E}_1} = \mathbf{C}^{\text{loc}}(\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1}\mathbf{W} + \mathbf{V}^{\mathcal{E}_1}). \quad (\text{A.24})$$

Die Ableitung der Koeffizienten der virtuellen Orbitale kann in der Basis der lokalen Orbitale ausgedrückt werden:

$$\mathbf{C}_{\text{virt}}^{\mathcal{E}_1} = \mathbf{C}\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1} = \mathbf{C}\mathbf{W}\mathbf{W}^\dagger\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1} = \mathbf{C}^{\text{loc}}\mathbf{W}^\dagger\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1}. \quad (\text{A.25})$$

Damit ist die Ableitung der gesamten Matrix

$$\mathbf{C}^{\text{loc},\mathcal{E}_1} = \mathbf{C}^{\text{loc}}(\mathbf{W}^\dagger\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1}\mathbf{W} + \mathbf{V}^{\mathcal{E}_1}) = \mathbf{C}^{\text{loc}}\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1,\text{loc}} \quad (\text{A.26})$$

mit der lokalen Ableitungsmatrix  $\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1,\text{loc}} = \mathbf{W}^\dagger\mathbf{U}^{\mathcal{E}_1}\mathbf{W} + \mathbf{V}^{\mathcal{E}_1}$ , die die Ableitung der MO-Koeffizienten und die Ableitung der Lokalisierungsmatrix berücksichtigt.

### A.2.1 Dipolmomente aus der Ableitung der Energieformel

Als Test für die Amplitudenableitung können die Dipolmomente mit der Ableitung der Energieformel

$$E^{(2)} = \sum_{ij} \text{tr}(\mathbf{K}^{ij}\tilde{\mathbf{T}}^{ji}) \quad (\text{A.27})$$

berechnet werden.

Die Ableitung ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial E^{(2)}}{\partial \mathcal{E}_1} &= \sum_{ij} \left\{ \text{tr} \left( \frac{\partial \mathbf{K}^{ij}}{\partial \mathcal{E}_1} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \right) + \text{tr} \left( \mathbf{K}^{ij} \frac{\partial \tilde{\mathbf{T}}^{ji}}{\partial \mathcal{E}_1} \right) \right\} \\ &= - \sum_{ij} \text{tr} \left( \mathbf{R}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \right) - \sum_{ij} \text{tr} \left( \mathbf{K}^{ij} \mathbf{R}^{\mathcal{E}_1} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \right) \\ &\quad + \sum_{ij} \text{tr} \left( \mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_1,ij}) \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \right) + \sum_{ij} \text{tr} \left( \mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_1,ji}) \tilde{\mathbf{T}}^{ij} \right) + \sum_{ij} \text{tr} \left( \mathbf{K}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{\mathcal{E}_1,ji} \right) \\ &= -2 \sum_{ij} \text{tr} \left( \mathbf{R}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \right) + 2 \sum_{ij} \text{tr} \left( \mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_1,ij}) \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \right) \\ &\quad + \sum_{i \geq j} (2 - \delta_{ij}) \text{tr} \left( \mathbf{K}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{\mathcal{E}_1,ji} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{K}^{ij}}{\partial \mathcal{E}_1} &= -\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{ij} - \mathbf{K}^{ij} \mathbf{R}^{\mathcal{E}_1 \dagger} + \sum_c \left\{ \mathbf{K}^{ic} R_{cj}^{\mathcal{E}_1} + \mathbf{K}_{ab}^{cj} R_{ci}^{\mathcal{E}_1} \right\} \\ &= -\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{ij} - \mathbf{K}^{ij} \mathbf{R}^{\mathcal{E}_1 \dagger} + \mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_1, ij}) + \mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_1, ji}) \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

und

$$\text{tr} \left( \mathbf{K}^{ij} \mathbf{R}^{\mathcal{E}_1 \dagger} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \right) = \text{tr} \left( \mathbf{R}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{ji} \tilde{\mathbf{T}}^{ij} \right) . \quad (\text{A.30})$$

Im lokalen Fall muss die Abhängigkeit der Lokalisierung vom elektrischen Feld  $\mathcal{E}_1$  beachtet werden. Die Ableitung Gleichung (A.29) wird dann zu

$$\frac{\partial \mathbf{K}^{ij}}{\partial \mathcal{E}_1} = -\mathbf{R}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{ij} - \mathbf{K}^{ij} \mathbf{R}^{\mathcal{E}_1 \dagger} + \mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_1, ij}) + \mathbf{K}(\mathbf{E}^{\mathcal{E}_1, ji}) + \sum_k \left\{ V_{ki}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{kj} + V_{kj}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{ik} \right\} . \quad (\text{A.31})$$

Gleichung (A.28) muss um folgende Terme erweitert werden:

$$\begin{aligned} &\sum_{ij} \sum_k \left\{ \text{tr} \left( V_{ki}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{kj} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \right) + \text{tr} \left( V_{kj}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{ik} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \right) \right\} \\ &= \sum_{i \geq j} (2 - \delta_{ij}) \sum_k \left\{ \text{tr} \left( V_{ki}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{kj} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \right) + \text{tr} \left( V_{kj}^{\mathcal{E}_1} \mathbf{K}^{ik} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \right) \right\} . \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

# B Tabellen zu den Reaktionsenergien

## B.1 Kanonische Rechnungen

Basissatz	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
cc-pVTZ(f/p)	7.70	0.01	1.32	1.74
cc-pVTZ	7.31	0.00	1.27	1.69
cc-pV(T+d)Z	7.31	0.00	1.04	1.43
<i>aug</i> [sp]-cc-pV(T+d)Z	1.35	0.00	0.28	0.33
<i>aug</i> [spd]-cc-pV(T+d)Z	1.29	0.00	0.23	0.28
<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	1.53	0.01	0.29	0.36
<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z	0.64	0.00	0.05	0.11

**Tabelle B.1:** Die Abweichungen der HF-Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen von den HF-Rechnungen mit *aug*-cc-pV(5+d)Z-Basissatz (in kcal/mol).

Method	Basissatz	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
MP2	<i>aug</i> [sp]-cc-pV(T+d)Z	20.68	0.08	3.29	3.96
	<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	18.54	0.10	3.27	3.64
	<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z	21.39	0.02	3.62	4.19
	<i>aug</i> -cc-pV(T+d:Q+d)Z	22.36	0.04	3.80	4.38
DF-MP2	<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	18.56	0.10	3.28	3.65
	<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z	21.40	0.02	3.62	4.19
	<i>aug</i> -cc-pV(5+d)Z	21.87	0.00	3.80	4.28
	<i>aug</i> -cc-pV(T+d:Q+d)Z	22.35	0.04	3.77	4.37
	<i>aug</i> -cc-pV(Q+d:5+d)Z	22.36	0.02	4.02	4.37
DF-SCS-MP2	<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	9.51	0.00	1.54	1.77
	<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z	12.64	0.03	1.88	2.27
	<i>aug</i> -cc-pV(5+d)Z	13.23	0.00	1.96	2.36
	<i>aug</i> -cc-pV(T+d:Q+d)Z	13.81	0.03	2.03	2.46
	<i>aug</i> -cc-pV(Q+d:5+d)Z	13.84	0.03	2.05	2.45
CCSD	<i>aug</i> [sp]-cc-pV(T+d)Z	6.62	0.02	1.51	1.33
	<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	7.76	0.01	1.46	1.37
	<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z	6.28	0.05	1.37	1.25
	<i>aug</i> -cc-pV(T+d:Q+d)Z	6.42	0.02	1.41	1.31
CCSD(T)	<i>aug</i> [sp]-cc-pV(T+d)Z	2.73	0.01	0.83	0.70
	<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z	3.39	0.03	0.82	0.71
	<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z	1.81	0.00	0.59	0.49
	<i>aug</i> -cc-pV(T+d:Q+d)Z	2.82	0.03	0.73	0.56

**Tabelle B.2:** Abweichungen der verschiedenen Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen von den experimentellen Werten (in kcal/mol).

Methode	Basissatz	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
HF/ <i>aug-cc-pV(5+d)Z</i> + $\Delta$ MP2	<i>aug[sp]-cc-pV(T+d)Z</i>	21.43	0.08	3.35	4.17
	<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>	20.07	0.09	3.40	3.96
	<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>	21.39	0.01	3.63	4.20
	<i>aug-cc-pV(T+d:Q+d)Z</i>	22.36	0.04	3.81	4.39
HF/ <i>aug-cc-pV(5+d)Z</i> + $\Delta$ DF-MP2	<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>	20.01	0.09	3.40	3.97
	<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>	21.40	0.01	3.63	4.20
	<i>aug-cc-pV(5+d)Z</i>	21.87	0.02	3.69	4.28
	<i>aug-cc-pV(T+d:Q+d)Z</i>	22.35	0.04	3.81	4.39
	<i>aug-cc-pV(Q+d:5+d)Z</i>	22.36	0.02	3.79	4.39
HF/ <i>aug-cc-pV(5+d)Z</i> + $\Delta$ DF-SCS-MP2	<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>	11.04	0.00	1.71	2.03
	<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>	12.64	0.00	1.89	2.27
	<i>aug-cc-pV(5+d)Z</i>	13.23	0.00	1.96	2.36
	<i>aug-cc-pV(T+d:Q+d)Z</i>	13.81	0.02	2.06	2.46
	<i>aug-cc-pV(Q+d:5+d)Z</i>	13.84	0.04	2.07	2.46
HF/ <i>aug-cc-pV(5+d)Z</i> + $\Delta$ CCSD	<i>aug[sp]-cc-pV(T+d)Z</i>	6.07	0.06	1.44	1.30
	<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>	7.27	0.01	1.37	1.29
	<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>	6.23	0.05	1.36	1.22
	<i>aug-cc-pV(T+d:Q+d)Z</i>	6.42	0.00	1.40	1.30
HF/ <i>aug-cc-pV(5+d)Z</i> + $\Delta$ CCSD(T)	<i>aug[sp]-cc-pV(T+d)Z</i>	2.57	0.00	0.79	0.63
	<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>	2.89	0.00	0.64	0.57
	<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>	1.81	0.04	0.61	0.47
	<i>aug-cc-pV(T+d:Q+d)Z</i>	2.81	0.03	0.76	0.58

**Tabelle B.3:** Abweichungen der verschiedenen Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen von den experimentellen Werten (in kcal/mol).

Basissatz	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>	3.80	0.02	0.79	0.83
<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>	1.20	0.01	0.26	0.26
<i>aug-cc-pV(5+d)Z</i>	0.52	0.00	0.13	0.12
<i>aug-cc-pV(T+d:Q+d)Z</i>	0.43	0.00	0.13	0.11

**Tabelle B.4:** Abweichungen der DF-MP2-Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen von den extrapolierten DF-MP2/*aug-cc-pV(Q+d:5+d)Z*-Rechnungen (in kcal/mol).

Basissatz	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>	2.25	0.02	0.59	0.52
<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>	1.02	0.01	0.24	0.23
<i>aug-cc-pV(5+d)Z</i>	0.52	0.00	0.13	0.12
<i>aug-cc-pV(T+d:Q+d)Z</i>	0.43	0.00	0.12	0.09

**Tabelle B.5:** Abweichungen der DF-MP2-Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen von den extrapolierten DF-MP2/*aug-cc-pV(Q+d:5+d)Z*-Rechnungen (in kcal/mol). Die HF-Energien wurden mit dem *aug-cc-pV(5+d)Z*-Basissatz berechnet.

## B.2 Lokale Rechnungen

Basissatz	IEXTS/IEXT	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
<i>aug[sp]-cc-pV(T+d)Z</i>	0/0	4.17	0.04	1.05	0.91
	1/0	3.14	0.01	0.55	0.64
	1/1	1.29	0.01	0.25	0.27
<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>	0/0	5.75	0.00	1.08	1.08
	1/1	1.30	0.01	0.26	0.29
<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>	0/0	2.29	0.00	0.49	0.44
	1/1	0.54	0.00	0.13	0.13

**Tabelle B.6:** Abweichungen der lokalen MP2-Rechnungen von den kanonischen mit den verschiedenen Basissätzen (in kcal/mol). Die lokalen MP2-Rechnungen mit *aug-cc-pV(T+d)Z*- und *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz wurden mit *density fitting* durchgeführt.

Paarnäherung	IEXTS/IEXT	<i>aug[sp]-cc-pV(T+d)Z</i>				<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>				<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>			
		$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
standard	0/0	2.69	0.00	0.71	0.64	1.57	0.03	0.55	0.39	2.90	0.00	0.63	0.58
	1/0	2.62	0.02	0.77	0.63								
	1/1	3.25	0.03	0.99	0.84	3.53	0.01	0.84	0.82	4.08	0.00	0.86	0.79
ICLOSE=2	0/0	3.78	0.05	1.21	1.02								
	1/1	1.58	0.00	0.40	0.39	1.60	0.01	0.44	0.39	1.17	0.00	0.31	0.27
KEEPCL=1	0/0	3.18	0.02	1.03	0.87	4.11	0.01	1.03	0.92	2.16	0.00	0.49	0.42
	1/1	1.51	0.02	0.34	0.29	1.60	0.01	0.37	0.29	1.25	0.01	0.31	0.26
keine	0/0	4.43	0.04	1.20	1.02	5.64	0.00	1.15	1.01	1.94	0.00	0.49	0.43
	1/1	1.44	0.01	0.32	0.33	1.44	0.00	0.30	0.31	0.68	0.00	0.18	0.14

**Tabelle B.7:** Abweichungen der lokalen LCCSD(T0)-Rechnungen von den kanonischen CCSD(T)-Rechnungen (in kcal/mol). Die lokalen LCCSD(T0)-Rechnungen mit *aug-cc-pV(T+d)Z*- und *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz wurden mit *density fitting* durchgeführt.

Paarnäherung	IEXTS/IEXT	<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>				<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>			
		$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
standard	0/0	4.76	0.00	1.03	1.05	4.63	0.02	0.99	0.92
	1/1	4.79	0.00	1.04	1.06	4.62	0.02	0.96	0.90
ICLOSE=2	1/1	0.91	0.00	0.27	0.23	0.74	0.01	0.25	0.20
KEEPCL=1	0/0	1.67	0.01	0.34	0.34	1.94	0.00	0.35	0.41
	1/1	1.62	0.00	0.33	0.34	1.77	0.00	0.31	0.32
keine	0/0	0.45	0.00	0.12	0.10	0.35	0.00	0.10	0.08
	1/1	0.24	0.00	0.09	0.06	0.24	0.00	0.09	0.06

**Tabelle B.8:** Abweichungen der mit DF-MP2 korrigierten DF-LCCSD(T0)-Rechnungen von den kanonischen CCSD(T)-Rechnungen (in kcal/mol).

Paarnäherung	IEXTS/IEXT	<i>aug[sp]-cc-pV(T+d)Z</i>				<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>				<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>			
		$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
standard	0/0	3.61	0.02	1.07	0.91	3.22	0.02	0.95	0.75	3.51	0.04	0.81	0.65
	1/0	3.41	0.01	1.09	0.84								
	1/1	5.34	0.01	1.26	1.02	6.91	0.02	1.37	1.29	4.69	0.02	1.03	0.87
ICLOSE=2	0/0	4.72	0.04	1.56	1.32								
	1/1	3.11	0.00	0.95	0.83	2.82	0.01	0.98	0.77	2.46	0.00	0.65	0.59
KEEPCL=1	0/0	4.40	0.04	1.35	1.22	3.50	0.02	1.06	0.91	2.58	0.01	0.79	0.65
	1/1	3.11	0.00	0.95	0.83	3.74	0.06	0.95	0.73	2.50	0.00	0.74	0.57
keine	0/0	4.33	0.02	1.55	1.24	3.50	0.10	1.17	0.99	2.57	0.02	0.72	0.62
	1/1	2.91	0.00	0.96	0.79	2.45	0.04	0.87	0.65	1.97	0.00	0.60	0.51

**Tabelle B.9:** Abweichungen der lokalen LCCSD(T0)-Rechnungen von den experimentellen Werten (in kcal/mol). Die lokalen LCCSD(T0)-Rechnungen mit *aug-cc-pV(T+d)Z*- und *aug-cc-pV(Q+d)Z*-Basissatz wurden mit *density fitting* durchgeführt.

Paarnäherung	IEXTS/IEXT	<i>aug[sp]</i> -cc-pV(T+d)Z				<i>aug</i> -cc-pV(T+d)Z				<i>aug</i> -cc-pV(Q+d)Z			
		$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
standard	0/0	3.41	0.03	1.06	0.90	2.29	0.02	0.82	0.62	3.46	0.04	0.79	0.63
	1/0	2.94	0.05	1.00	0.76								
	1/1	4.78	0.02	1.13	0.93	6.39	0.02	1.16	1.13	4.64	0.01	1.02	0.86
ICLOSE=2	0/0	4.89	0.05	1.60	1.42								
	1/1	3.05	0.00	1.01	0.88	2.67	0.02	0.80	0.72	2.46	0.00	0.67	0.58
KEEPCL=1	0/0	4.59	0.03	1.40	1.31	3.60	0.00	1.11	0.97	2.57	0.01	0.79	0.65
	1/1	2.95	0.03	0.95	0.79	3.21	0.01	0.82	0.65	2.45	0.02	0.75	0.56
keine	0/0	4.50	0.00	1.60	1.35	3.61	0.01	1.19	1.07	2.57	0.02	0.74	0.61
	1/1	2.75	0.00	0.94	0.79	2.19	0.00	0.71	0.58	1.98	0.00	0.63	0.49

**Tabelle B.10:** Abweichungen der lokalen LCCSD(T0)-Rechnungen von den experimentellen Werten (in kcal/mol). Die lokalen LCCSD(T0)-Rechnungen mit *aug*-cc-pV(T+d)Z- und *aug*-cc-pV(Q+d)Z-Basissatz wurden mit *density fitting* durchgeführt. Die HF-Energien wurden mit dem *aug*-cc-pV(5+d)Z-Basissatz berechnet.

Paarnäherung	IEXTS/IEXT	<i>aug-cc-pV(T+d)Z</i>				<i>aug-cc-pV(Q+d)Z</i>			
		$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$	$\Delta_{\max}$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\text{mittel}}$	$\sigma$
standard	0/0	6.09	0.02	1.18	1.12	5.32	0.06	1.12	0.95
	1/1	6.13	0.08	1.19	1.12	5.30	0.03	1.09	0.92
ICLOSE=2	1/1	2.57	0.01	0.69	0.56	2.46	0.00	0.69	0.56
KEEPCL=1	0/0	3.01	0.00	0.81	0.64	2.65	0.02	0.87	0.68
	1/1	2.95	0.01	0.81	0.63	2.56	0.00	0.81	0.63
keine	0/0	2.18	0.01	0.67	0.51	2.57	0.00	0.69	0.56
	1/1	2.07	0.01	0.65	0.49	2.50	0.01	0.67	0.53

**Tabelle B.11:** Abweichungen der mit extrapoliertem DF-MP2/*aug-cc-pV(Q+d:5+d)Z* korrigierten DF-LCCSD(T0)-Rechnungen von den experimentellen Werten (in kcal/mol). Die HF-Energien wurden mit dem *aug-cc-pV(5+d)Z*-Basissatz berechnet.

# Literaturverzeichnis

- [1] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **24** (1928) 89–132.
- [2] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Phys.*, **61** (1930) 126–148.
- [3] C. C. J. Roothaan, New Developments in Molecular Orbital Theory, *Rev. Mod. Phys.*, **23** (1951) 69–89.
- [4] C. Møller und M. S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Phys. Rev.*, **46** (1934) 618–622.
- [5] G. D. Purvis III und R. J. Bartlett, A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples, *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 1910–1918.
- [6] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories, *Chem. Phys. Lett.*, **157** (1989) 479–483.
- [7] M. Häser und R. Ahlrichs, Improvements on the Direct SCF Method, *J. Comput. Chem.*, **10** (1988) 104–111.
- [8] I. Panas, J. Almlöf und M. W. Feyereisen, Ab Initio Methods for Large Systems, *Int. J. Quantum Chem.*, **40** (1991) 797–807.
- [9] M. C. Strain, G. E. Scuseria und M. J. Frisch, Achieving Linear Scaling for the Electronic Quantum Coulomb Problem, *Science*, **271** (1996) 51.
- [10] C. Ochsenfeld, C. A. White und M. Head-Gordon, Linear and sublinear scaling formation of Hartree–Fock-type exchange matrices, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 1663–1669.

- [11] P. Pulay, Localizability of Dynamic Electron Correlation, *Chem. Phys. Lett.*, **100** (1983) 151–154.
- [12] S. Saebø und P. Pulay, Local Configuration-Interaction: An efficient approach for larger molecules, *Chem. Phys. Lett.*, **113** (1985) 13–18.
- [13] P. Pulay und S. Saebø, Orbital-invariant formulation and second-order gradient evaluation in Møller-Plesset perturbation theory, *Theor. Chim. Acta*, **69** (1986) 357–368.
- [14] S. Saebø und P. Pulay, Fourth-order Møller-Plesset perturbation theory in the local correlation treatment. I. Method, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 914–922.
- [15] S. Saebø und P. Pulay, The local correlation treatment. II. Implementation and tests, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 1884–1890.
- [16] S. Saebø und P. Pulay, Local Treatment of Electron Correlation, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **44** (1993) 213–236.
- [17] C. Hampel und H.-J. Werner, Local treatment of electron correlation in coupled cluster theory, *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 6286–6297.
- [18] M. Schütz, R. Lindh und H.-J. Werner, Integral-direct electron correlation methods, *Mol. Phys.*, **96** (1999) 719–733.
- [19] G. Hetzer, P. Pulay und H.-J. Werner, Multipole approximation of distant pair energies in local MP2 calculations, *Chem. Phys. Lett.*, **290** (1998) 143–149.
- [20] M. Schütz, G. Hetzer und H.-J. Werner, Low-order scaling local electron correlation methods. I. Linear scaling local MP2, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 5691–5705.
- [21] G. Hetzer, M. Schütz, H. Stoll und H.-J. Werner, Low-order scaling local correlation methods II: Splitting the Coulomb operator in linear scaling local second-order Møller-Plesset perturbation theory, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 9443–9455.
- [22] M. Schütz und H.-J. Werner, Low-order scaling local electron correlation methods. IV. Linear scaling local coupled-cluster (LCCSD), *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 661–681.

- [23] M. Schütz und H.-J. Werner, Local perturbative triples correction (T) with linear cost scaling, *Chem. Phys. Lett.*, **318** (2000) 370–378.
- [24] M. Schütz, Low-order scaling local electron correlation methods. III. Linear scaling local perturbative triples correction (T), *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 9986–10001.
- [25] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni und T. Thorsteinsson, MOLPRO, version 2006.3, a package of ab initio programs (2006), see <http://www.molpro.net>.
- [26] E. J. Baerends, D. E. Ellis und P. Ros, Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations - I. The computational procedure, *Chem. Phys.*, **2** (1973) 41–51.
- [27] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly und J. R. Sabin, Applicability of LCAO-X-Alpha Methods to Molecules Containing Transition-Metal Atoms - Nickel Atom and Nickel Hydride, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **11** (1977) 81–87.
- [28] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly und J. R. Sabin, On first-row diatomic molecules and local density models, *J. Chem. Phys.*, **71** (1979) 4993–4999.
- [29] G. F. Martin Feyereisen und A. Komornicki, Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations, *Chem. Phys. Lett.*, **208** (1993) 359–363.
- [30] J. A. O. Vahtras und M. W. Feyereisen, Integral approximations for LCAO-SCF calculations, *Chem. Phys. Lett.*, **213** (1993) 514–518.
- [31] R. A. Kendall und H. A. Früchtl, The impact of the resolution of the identity approximate integral method on modern ab initio algorithm development, *Theor. Chem. Acc.*, **97** (1997) 158–163.

- [32] H.-J. Werner, F. R. Manby und P. J. Knowles, Fast linear scaling second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) using local and density fitting approximations, *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 8149–8160.
- [33] R. Polly, H.-J. Werner, F. R. Manby und P. J. Knowles, Fast Hartree-Fock theory using local density fitting approximations, *Mol. Phys.*, **102** (2004) 2311–2321.
- [34] M. Schütz, H.-J. Werner, R. Lindh und F. R. Manby, Analytical energy gradients for local second-order Møller-Plesset perturbation theory using density fitting approximations, *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 737–750.
- [35] M. Schütz und F. R. Manby, Linear Scaling Local Coupled Cluster Theory with Density Fitting. I : 4-External Integrals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 3349–3358.
- [36] J. Gauss, Molecular Properties, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Hg. J. Grotendorst, Seiten 541–592, NIC-Directors, Jülich (2000).
- [37] P. Pulay, Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules, *Mol. Phys.*, **17** (1969) 197–204.
- [38] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel und J. S. Binkley, Derivative Studies in Hartree-Fock and Møller-Plesset Theories, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **13** (1979) 225–241.
- [39] N. C. Handy, R. D. Amos, J. F. Gaw, J. E. Rice und E. D. Simandiras, The elimination of singularities in derivative calculations, *Chem. Phys. Lett.*, **120** (1985) 151–158.
- [40] R. J. Harrison, G. B. Fitzgerald, W. D. Laidig und R. J. Bartlett, Analytic MBPT(2) second derivatives, *Chem. Phys. Lett.*, **124** (1986) 291–294.
- [41] A. ElAzhary, G. Rauhut, P. Pulay und H.-J. Werner, Analytical energy gradients for local second-order Møller-Plesset perturbation theory, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 5185–5193.
- [42] G. Rauhut und H.-J. Werner, Analytical energy gradients for local coupled-cluster methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 4853–4862.

- [43] J. Gauss und H.-J. Werner, NMR chemical shift calculations within local correlation methods: the GIAO-LMP2 approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 2083–2090.
- [44] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, P. G. Szalay, R. J. Bartlett, A. A. Auer, D. B. Bernholdt, O. Christiansen, M. E. Harding, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, D. Jonsson, J. Jusélius, W. J. Lauderdale, T. Metzroth, C. Michauk, D. R. Price, K. Ruud, F. Schiffmann, A. Tajti, M. E. Varner, J. Vázquez, the integral packages: MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor) und ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), ACESII Mainz-Austin-Budapest-version 2006, a package of ab initio programs, current version, see <http://www.aces2.de>.
- [45] K. Pflüger, *Die Anwendung lokaler ab initio-Methoden zur Bestimmung von Reaktionsenergien*, Diplomarbeit, Stuttgart (2001).
- [46] M. E. Harding, J. Gauss, K. Pflüger und H.-J. Werner, High-Accuracy Extrapolated Ab Initio Thermochemistry of Vinyl Chloride, *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 13623–13628.
- [47] J. A. Pople und R. K. Nesbet, Self-Consistent Orbitals for Radicals, *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 571–572.
- [48] C. C. J. Roothaan, Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems, *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1969) 179–186.
- [49] A. Szabo und N. S. Ostland, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1989).
- [50] P. Knowles, M. Schütz und H.-J. Werner, Ab Initio Methods for Electron Correlation in Molecules, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Hg. J. Grotendorst, Seiten 97–179, NIC-Directors, Jülich (2000).
- [51] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, New York (2000).
- [52] E. A. Hylleraas, Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach der Wellenmechanik, *Z. Phys.*, **65** (1930) 209–630.

- [53] P. Pulay, S. Saebø und W. Meyer, An efficient reformulation of the closed-shell self-consistent electron pair theory, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 1901–1905.
- [54] C. Hampel, K. A. Peterson und H.-J. Werner, A comparison of the efficiency and accuracy of the quadratic configuration interaction (QCISD), coupled cluster (CCSD), and Brueckner coupled cluster (BCCD) methods, *Chem. Phys. Lett.*, **190** (1992) 1–12.
- [55] S. Grimme, Improved second-order Møller-Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies, *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 9095–9102.
- [56] J. Čížek, On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods, *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 4256–4266.
- [57] J. Čížek, On The Use of The Cluster Expansion and The Technique of Diagrams in Calculations of Correlation Effects in Atoms and Molecules, *Adv. Chem. Phys.*, **14** (1969) 35–89.
- [58] J. Čížek und J. Paldus, Correlation problems in atomic and molecular systems III. Rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methods, *Int. J. Quantum Chem.*, **5** (1971) 359–379.
- [59] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel und J. S. Binkley, Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces, *Int. J. Quantum Chem.*, **14** (1978) 545–560.
- [60] R. J. Bartlett und G. D. Purvis, Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem, *Int. J. Quantum Chem.*, **14** (1978) 561–581.
- [61] G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, T. J. Lee, J. E. Rice und H. F. Schaefer III, The closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) model for the description of electron correlation. A comparison with configuration interaction (CISD) results, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 2881–2890.
- [62] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts und R. J. Bartlett, A direct product decomposition approach for symmetry exploitation in many-body methods. I. Energy calculations, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 4334–4345.

- 
- [63] J. Noga und R. J. Bartlett, The full CCSDT model for molecular electronic structure, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 7041–7050.
- [64] Y. S. Lee, S. A. Kucharski und R. J. Bartlett, A coupled cluster approach with triple excitations, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 5906–5912.
- [65] J. Noga und R. J. Bartlett, Towards a full CCSDT model for electron correlation. CCSDT-n models, *Chem. Phys. Lett.*, **134** (1987) 126–132.
- [66] R. J. Barlett, H. Sekino und G. D. Purvis, Comparison of MBPT and coupled-cluster methods with full CI. Importance of triplet excitation and infinite summations, *Chem. Phys. Lett.*, **98** (1983) 66–71.
- [67] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole und R. J. Bartlett, Towards a full CCSDT model for electron correlation, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 4041–4046.
- [68] Z. He und D. Cremer, Analysis of Coupled Cluster and Quadratic Configuration Interaction Theory in Terms of Sixth-Order Perturbation Theory, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **25** (1991) 43–70.
- [69] M. J. O. Deegan und P. J. Knowles, Perturbative corrections to account for triple excitations in closed and open shell coupled cluster theories, *Chem. Phys. Lett.*, **227** (1994) 321–326.
- [70] Z. He und D. Cremer, Analysis of coupled cluster methods. II. What is the best way to account for triple excitations in couple cluster theory?, *Theor. Chim. Acta*, **85** (1993) 305–323.
- [71] N. Oliphant und L. Adamowicz, Coupled-cluster method truncated at quadruples, *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 6645–6651.
- [72] S. A. Kucharski und R. J. Bartlett, The coupled-cluster single, double, triple, and quadruple excitation method, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 4282–4288.
- [73] S. A. Kucharski und R. J. Bartlett, Coupled-cluster methods that include connected quadruple excitations, T4: CCSDTQ-1 and Q(CCSDT), *Chem. Phys. Lett.*, **158** (1989) 550–555.
- [74] Y. J. Bomble, J. F. Stanton, M. Kállay und J. Gauss, Coupled-cluster methods including noniterative corrections for quadruple excitations, *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) 054101.

- [75] M. Kállay und J. Gauss, Approximate treatment of higher excitations in coupled-cluster theory, *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) 214105.
- [76] M. Kállay und P. R. Surján, Higher excitations in coupled-cluster theory, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 2945.
- [77] S. F. Boys, Localized Orbitals and Localized Adjustment Functions, in *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State*, Hg. P. O. Löwdin, Seiten 253–262, Academic Press, New York (1966).
- [78] C. Edmiston und K. Ruedenberg, Localized Atomic and Molecular Orbitals. II, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) S97–S116.
- [79] J. Pipek und P. G. Mezey, A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions, *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 4916–4926.
- [80] J. W. Boughton und P. Pulay, Comparison of the Boys and Pipek-Mezey localizations in the local correlation approach and automatic virtual basis selection, *J. Comput. Chem.*, **14** (1993) 736–740.
- [81] N. C. Handy und H. F. Schaefer III, On the evaluation of analytic energy derivatives for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 5031.
- [82] P. Jørgensen und T. Helgaker, Møller-Plesset energy derivatives, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 1560–1570.
- [83] J. Gerratt und I. M. Mills, Force Constants and Dipole-Moment Derivatives of Molecules from Perturbed Hartree-Fock Calculations. I, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 1719–1729.
- [84] P. Pulay, Improved SCF Convergence Acceleration, *J. Comput. Chem.*, **3** (1982) 556–560.
- [85] A. ElAzhary, G. Rauhut, P. Pulay und H.-J. Werner, Analytical energy gradients for local second-order Møller-Plesset perturbation theory, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 5185–5193.
- [86] T. H. Dunning Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 1007–1023.

- 
- [87] H.-J. Werner und W. Meyer, Finite perturbation calculations for the static dipole polarizabilities of the first-row atoms, *Phys. Rev. A*, **13** (1976) 13.
- [88] H.-J. Werner und W. Meyer, PNO-CI and PNO-CEPA studies of electron correlation effects V. Static dipole polarizabilities of small molecules, *Mol. Phys.*, **31** (1976) 855–872.
- [89] H. Larsen, J. Olsen, C. Hättig, P. Jørgensen, O. Christiansen und J. Gauss, Polarizabilities and first hyperpolarizabilities of HF, Ne, and BH from full configuration interaction and coupled cluster calculations, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 1917–1925.
- [90] T. H. Dunning Jr., K. A. Peterson und A. K. Wilson, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited, *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 9244–9253.
- [91] D. E. Woon und T. H. Dunning Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 1358–1371.
- [92] K. A. Peterson und T. H. Dunning Jr., Accurate correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects: The second row atoms Al–Ar, and the first row atoms B–Ne revisited, *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 10548–10560.
- [93] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics, 83th edition*, CRC Press, Boca Raton, FL (USA) (2002).
- [94] K. J. Miller, Additivity Methods in Molecular Polarizability, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 8533–8542.
- [95] A. A. Radzig und B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, Springer-Verlag, Heidelberg (1985).
- [96] T. Korona, K. Pflüger und H.-J. Werner, The effect of local approximations in coupled-cluster wavefunctions on dipole moments and static dipole polarisabilities, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 2059–2065.
- [97] L. Jensen, P.-O. Åstrand, A. Osted, J. Kongsted und K. V. Mikkelsen, Polarizability of molecular clusters as calculated by a dipole interaction model, *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 4001–4010.

- [98] A. J. Sadlej, Medium-Size Polarized Basis Sets for High-Level Correlated Calculations of Molecular Electric Properties, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **53** (1988) 1995.
- [99] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Verlag Chemie, Weinheim (1989).
- [100] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition*, CRC Press, Boca Raton, FL (USA) (1995).
- [101] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 2571–2577.
- [102] M. S. Schuurman, S. R. Muir, W. D. Allen und H. F. Schaefer III, Toward subchemical accuracy in computational thermochemistry: Focal point analysis of the heat of formation of NCO and [H,N,C,O] isomers, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 11586.
- [103] M. Zyryanov, T. Droz-Georget, A. Sanov und H. Reisler, Competitive photodissociation channels in jet-cooled HNCO: Thermochemistry and near-threshold predissociation, *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 8111–8116.
- [104] J. R. Lacher, E. Emery, E. Bohmfalk und J. D. Park, Reaction heats of organic compounds. IV. A high temperature calorimeter and the hydrogenation of methyl ethyl and vinyl chlorides, *J. Phys. Chem.*, **60** (1956) 492–495.
- [105] J. R. Lacher, A. Kianpour, F. Oetting und J. D. Park, Reaction calorimetry. The hydrogenation of organic fluorides and chlorides, *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1956) 1500–1508.
- [106] J. R. Lacher und H. B. G. J. D. Park, Reaction heats of organic compounds. Part 2. — Heat of addition of hydrogen chloride to acetylene, *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962) 2348–2351.
- [107] J. D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York (1970).
- [108] Z. B. Alfassi, D. M. Golden und S. W. Benson, The thermochemistry of the isomerization of 3-halopropenes (allyl halides) to 1-halopropenes; entropy and

- enthalpy of formation contribution of the  $C_d\text{-}(H)(X)$  group, *J. Chem. Thermodyn.*, **5** (1973) 411–420.
- [109] S. V. Levanova, Y. A. Treger, S. M. Velichko und A. M. Rozhnov, Equilibria in the reactions of vinyl chloride, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, **50** (1976) 1148.
- [110] L. V. Gurvich, *Elements O, H(D, T), F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N, P, and their compounds*, Band 1 von *Thermodynamic properties of individual substances*, 4. Auflage, Hemisphere Publ., New York (1989).
- [111] E. R. Ritter, THERM: A Computer Code for Estimating Thermodynamic Properties for Species Important to Combustion and Reaction Modeling, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **31** (1991) 400–408.
- [112] J. A. Manion, Evaluated Enthalpies of Formation of the Stable Closed Shell C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbons, *J. Phys. and Chem. Ref. Data*, **31** (2002) 123.
- [113] A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E. F. Valeev, B. A. Flowers, J. Vázquez und J. F. Stanton, HEAT: High accuracy extrapolated ab initio thermochemistry, *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 11599–11613.
- [114] Y. J. Bomble, J. Vázquez, M. Kállay, C. Michauk, P. G. Szalay, A. G. Császár, J. Gauss und J. F. Stanton, High-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry. II. Minor improvements to the protocol and a vital simplification, *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 064108.
- [115] W. Hehre, J. Warren, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople, *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley, New York (1986).
- [116] K. P. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, 4. Auflage, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
- [117] A. Wilson, T. van Mourik und T. Dunning Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **388** (1996) 339–349.

- [118] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch und J. Noga, Basis-set convergence of correlated calculations on water, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 9639–9646.
- [119] D. Feller, Application of systematic sequences of wave functions to the water dimer, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 6104.
- [120] F. Weigend, A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimised auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) 4285–4291.
- [121] F. Weigend, A. Kohn und C. Hättig, Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations, *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 3175–3183.
- [122] K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker und W. Klopper, Accuracy of atomization energies and reaction enthalpies in standard and extrapolated electronic wave function/basis set calculations, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 9229–9242.
- [123] S. Saebø, W. Tong und P. Pulay, Efficient elimination of basis set superposition errors by the local correlation method: Accurate ab initio studies of the water dimer, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 2170–2175.
- [124] M. Schütz, G. Rauhut und H.-J. Werner, Local Treatment of Electron Correlation in Molecular Clusters: Structures and Stabilities of  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 2-4$ , *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 5997–6003.
- [125] H.-J. Werner und K. Pflüger, On the Selection of Domains and Orbital Pairs in Local Correlation Treatments, in *Ann. Reports in Comp. Chem.*, Hg. D. Spellmeyer, Band 2, Seite 53, Elsevier, Amsterdam (2006).
- [126] E. R. Ritter und J. W. Bozzelli, THERM: Thermodynamic Property Estimation for Gas Phase Radicals and Molecules, *Int. J. Chem. Kin.*, **23** (1991) 767–778.
- [127] L. V. Gurvich, *Elements C, Si, Ge, Sn, Pb, and their compounds*, Band 2 von *Thermodynamic properties of individual substances*, 4. Auflage, Hemisphere Publ., New York (1991).
- [128] B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, G. von Laszewski, S. J. Bittner, S. G. Nijssure, K. A. Amin, M. Minkoff und A. F. Wagner, Introduction to Active

- Thermochemical Tables: Several "Key" Enthalpies of Formation Revisited, *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 9979–9997.
- [129] J. M. L. Martin und G. de Oliveira, Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry — W1 and W2 theory, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 1843–1856.
- [130] A. D. Boese, M. Oren, O. Atasoylu, J. M. L. Martin, M. Kállay und J. Gauss, W3 theory: Robust computational thermochemistry in the kJ/mol accuracy range, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 4129–4141.
- [131] A. Karton, E. Rabinovich, J. M. L. Martin und B. Ruscic, W4 theory for computational thermochemistry: In pursuit of confident sub-kJ/mol predictions, *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 144108.
- [132] T. A. Ruden, T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, Coupled-cluster connected-quadruples corrections to atomization energies, *Chem. Phys. Lett.*, **371** (2003) 62–67.
- [133] M. Kállay und P. R. Surján, Computing coupled-cluster wave functions with arbitrary excitations, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 1359.
- [134] J. Olsen, The initial implementation and applications of a general active space coupled cluster method, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 7140.
- [135] I. Mills, Vibration-Rotation Structure in Asymmetric- and Symmetric-Top Molecules, in *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, Hg. K. N. Rao und C. W. Matthews, Seite 115, Academic, New York (1972).
- [136] J. Vázquez und J. F. Stanton, Simple(r) algebraic equation for transition moments of fundamental transitions in vibrational second-order perturbation theory, *Mol. Phys.*, **104** (2006) 377–388.
- [137] V. Barone und C. Minichino, From concepts to algorithms for the treatment of large amplitude internal motions and unimolecular reactions, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **330** (1995) 365.
- [138] V. Barone, Vibrational zero-point energies and thermodynamic functions beyond the harmonic approximation, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 3059.

- [139] J. Gauss und J. F. Stanton, Analytic CCSD(T) second derivatives, *Chem. Phys. Lett.*, **276** (1997) 70–77.
- [140] P. G. Szalay, J. Gauss und J. F. Stanton, Analytic UHF-CCSD(T) second derivatives: implementation and application to the calculation of the vibration-rotation interaction constants of NCO and NCS, *Theor. Chim. Acta*, **100** (1998) 5–11.
- [141] M. Born und R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.*, **389** (1927) 457–484.
- [142] H. Sellers und P. Pulay, The adiabatic correction to molecular potential surfaces in the SCF approximation, *Chem. Phys. Lett.*, **103** (1984) 463–465.
- [143] N. C. Handy, Y. Yamaguchi und H. F. Schaefer III, The diagonal correction to the Born-Oppenheimer approximation: Its effect on the singlet-triplet splitting of CH<sub>2</sub> and other molecular effects, *J. Chem. Phys.*, **84** (1986) 4481–4484.
- [144] J. Gauss, A. Tajti, M. Kállay, J. F. Stanton und P. G. Szalay, Analytic calculation of the diagonal Born-Oppenheimer correction within configuration-interaction and coupled-cluster theory, *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 144111.
- [145] R. D. Cowan und D. C. Griffin, Approximate relativistic corrections to atomic radial wave functions, *J. Opt. Soc. Am.*, **66** (1976) 1010–1014.
- [146] C. E. Moore, *NSRDS-NBS-3*, U. S. Nat. Bur. Stand. (1970).
- [147] C. E. Moore, *NSRDS-NBS-34*, U. S. Nat. Bur. Stand. (1970).
- [148] C. E. Moore, *NSRDS-NBS-35*, U. S. Nat. Bur. Stand. (1970).
- [149] M. Kállay, MRCC, a string-based many-body program, current version, see <http://www.mrcc.hu>.
- [150] NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [151] J. D. Cox, D. D. Wagman und V. A. Medvedev, *CODATA Key values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York (1984).