# Kopplung von Dichtefunktional- und ab-initio-Methoden

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

Vorgelegt von Erich Goll aus Bad Urach

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Stoll

Mitberichter: Prof. Dr. H.-J. Werner

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 2008

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

2008

# Inhaltsverzeichnis

Ein	leitung		
		5	9
Qua	antencl	hemische Verfahren	11
2.1	Die Sc	chrödinger-Gleichung	11
2.2	Hartre	ee-Fock-Theorie	15
2.3	Korrel	lationsmethoden	19
	2.3.1	Configuration-Interaction-Verfahren	19
	2.3.2	Møller-Plesset-Störungstheorie	21
	2.3.3	Coupled-Cluster-Theorie	23
2.4	Dichte	efunktionaltheorie	26
	2.4.1	Hohenberg-Kohn-Theorem	27
	2.4.2	Kohn-Sham-Methode	28
	2.4.3	Funktionale	31
2.5	Reduk	ction des Rechenaufwands	39
	2.5.1	Lokale Näherung	39
	2.5.2	Dichtefitting	41
$\mathbf{DF}'$	$\Gamma$ - $/ab$ -	initio-Kopplung	43
3.1	Aufspa	altung der Wechselwirkung	44
3.2	Kurzr	eichweitige Funktionale	49
	3.2.1	LSDA	49
	3.2.2	PBE	52
	3.2.3	TPSS	58
3.3	Imple	mentierung	59
	3.3.1	Zweielektronenintegrale	59
	3.3.2	Programmaufbau	61
	2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 <b>DF</b> ' 3.1 3.2	2.1 Die So 2.2 Hartre 2.3 Korrel 2.3.1 2.3.2 2.3.3 2.4 Dichte 2.4.1 2.4.2 2.4.3 2.5 Reduk 2.5.1 2.5.2  DFT-/ab- 3.1 Aufspa 3.2 Kurzre 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.3 Imple 3.3.1	2.2 Hartree-Fock-Theorie 2.3 Korrelationsmethoden 2.3.1 Configuration-Interaction-Verfahren 2.3.2 Møller-Plesset-Störungstheorie 2.3.3 Coupled-Cluster-Theorie 2.4 Dichtefunktionaltheorie 2.4.1 Hohenberg-Kohn-Theorem 2.4.2 Kohn-Sham-Methode 2.4.3 Funktionale 2.5 Reduktion des Rechenaufwands 2.5.1 Lokale Näherung 2.5.2 Dichtefitting  DFT-/ab-initio-Kopplung 3.1 Aufspaltung der Wechselwirkung 3.2 Kurzreichweitige Funktionale 3.2.1 LSDA 3.2.2 PBE 3.2.3 TPSS 3.3 Implementierung 3.3.1 Zweielektronenintegrale

4	Anv	vendur	ngen	67
	4.1	Therm	nochemie	67
		4.1.1	Atomisierungsenergien	68
		4.1.2	Ionisationspotentiale	72
		4.1.3	Elektronenaffinitäten	73
		4.1.4	Protonenaffinitäten	74
		4.1.5	$H_2O$ mit hochgenauen Methoden	75
	4.2	Molek	ulare Eigenschaften	75
		4.2.1	Dipolmomente	75
		4.2.2	Polarisierbarkeiten	79
	4.3	Nichtk	kovalente Wechselwirkungen	80
		4.3.1	Schwache Wechselwirkungen	82
		4.3.2	Multipol-Multipol-Wechselwirkungen	101
		4.3.3	Charge-Transfer-Wechselwirkungen	103
		4.3.4	Wasserstoffbrückenbindungen	105
5	Zus	ammeı	nfassung und Ausblick	109
6	Sun	nmary		113
$\mathbf{A}$	Tab	ellen		117
В	Bedienung des Programms 19			195
$\mathbf{Li}^{\cdot}$	terat	urverz	zeichnis	199

# Danksagung

IHM sei Ehre in Ewigkeit. (Römer 11,36).

Im folgenden sind Personenaufzählungen innerhalb eines Listenpunktes, sofern nicht anders erwähnt, streng alphabetisch.

#### Bedanken möchte ich mich

- bei allen Mitarbeitern des Instituts für die sehr angenehme Atmosphäre.
- ganz besonders herzlich bei Herrn Professor Stoll, meinem Doktorvater, für die fachlich und menschlich hervorragende Betreuung in den letzten 11 Jahren (wobei anzumerken ist, daß ich nicht seit 11 Jahren promoviere).
- bei Herrn Professor Werner für die freundliche Aufnahme am Institut und natürlich für die Mitbetreuung der Doktorarbeit.
- bei Herrn Professor Rauhut und Herrn Professor Szentpály für viele interessante Diskussionen.
- bei Herrn Professor Bertagnolli für seine freundliche Einwilligung, den Prüfungsvorsitz zu übernehmen.
- bei unserer Sekretärin Frau Rosenkranz, die dafür sorgt, daß hier alles läuft.
- bei meinen Zimmergenossen, die ich im Laufe der Zeit "verschlissen" habe: Andreas Nicklaß, Detlev Figgen, Ricardo Mata und Christoph Köppl (chronologisch) für ihre Geduld, für alles, was ich von ihnen gelernt habe und für den Spaß, den wir miteinander hatten und wo wären wir ohne den?
- bei all den anderen, die nicht das Pech hatten, mit mir das Zimmer zu teilen –
  wie zum Beispiel Thomas Adler, Johannes Dieterich, Sandra Heislbetz, Gerald
  Knizia und Oliver Marchetti mit denen es immer lustig und meistens interessant
  war.

- bei meinen Koautoren Paola Gori-Giorgi, Thierry Leininger, Frederick R. Manby, Alexander Mitrushchenkov, Andreas Savin, Peter Schwerdtfeger und Christian Thierfelder, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
- bei meinen Praktikanten Matthias Ernst, Franzeska Moegle-Hofacker und Benjamin Spohn (chronologisch), deren Betreuung ich gerne übernahm und die mich sehr unterstützt haben – ich hoffe, Euch hat es genausoviel Freude bereitet wie mir!
- bei Mihály Kállay für die spontane Idee zum DFT/MRCC-Programm.
- bei denjenigen, die mir durch Korrekturlesen noch etliche Fehler eliminiert haben: Thomas Adler, Christoph Köppl und Kirk Peterson.
- bei meiner Familie, die mich vorbildlich unterstützt hat und noch unterstützt.

# Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
AO	Atomorbital
aug-cc-pVTZ	augmented correlation consistent polarized Valence Triple Zeta
${\rm aug\text{-}cc\text{-}pVQZ}$	augmented correlation consistent polarized Valence Quadruple Zeta
$\operatorname{aug-cc-pV5Z}$	augmented correlation consistent polarized Valence Quintuple Zeta
B3LYP	Becke-3-(Parameter-Austausch-)Lee-Yang-Parr
BSSE	Basis Set Superposition Error
CAM	Coulomb-Attenuating Method
CBS	Complete Basis Set
CC	Coupled Cluster
CCSD	CC Singles Doubles
CCSDT	CC Singles Doubles Triples
CCSDTQ	CC Singles Doubles Triples Quadruples
CCSD(T)	CCSD mit störungstheoretischer Tripelkorrektur
CI	Configuration Interaction
CP	Counterpoise
DF	Dichtefitting
DFT	Dichtefunktionaltheorie
FCI	Full CI
GGA	Generalized Gradient Approximation
GRPA	Generalized Random Phase Approximation
$_{ m HF}$	Hartree-Fock
HSE03	Heyd-Scuseria-Ernzerhof (20)03
KS	Kohn-Sham
LL	Levy-Lieb
LCCSD	Lokales CCSD

Abkürzung	Erklärung
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LCCSD(T)	lokales CCSD(T)
LDA	Local Density Approximation
LMO	Lokalisiertes MO
LMP2	Lokale MP2
lr	long- $range$
LSDA	Local Spin Density Approximation
MA	Mittlere Abweichung
MAA	Mittlere Absolute Abweichung
MARA	Mittlere Absolute Relative Abweichung
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
MPn	Møller-Plesset-Störungstheorie $n$ -ter Ordnung
MRCC	Multireferenz-CC
NLMO	Natürlich lokalisiertes MO
PAO	Projiziertes AO
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PKZB	Perdew-Kurth-Zupan-Blaha
ROHF	Restricted Open-shell HF
RS	Rayleigh-Schrödinger
SCF	Self Consistent Field
sr	short-range
TDDFT	Time Dependent DFT
TFD	Thomas-Fermi-Dirac
TPSS	Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria
UHF	Unrestricted HF
$\sigma(\Delta)$	Standardabweichung des Fehlers

# Kapitel 1

# **Einleitung**

Die Hauptaufgabe der Quantenchemie ist es, chemische Fragestellungen mit Hilfe quantenmechanischer Methoden zu beantworten. In der modernen Quantenchemie werden zur Lösung dieser Problemstellungen vor allem zwei Ansätze verfolgt: Zum einen die wellenfunktionsbasierten ab-initio-Methoden, wie zum Beispiel Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2), Configuration-Interaction- (CI-) und Coupled-Cluster- (CC-) Methoden, zum anderen die dichtebasierten Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT) in Verbindung mit unterschiedlichen Funktionalen.

Diese Methoden sind in zweierlei Hinsicht komplementär. Zum einen sind die *abinitio*-Methoden auf elektronischen Orbitalen  $\psi_i$  und der daraus konstruierten Wellenfunktion  $\Psi$  aufgebaut, die Dichtefunktionalmethoden auf der Dichte  $\rho$  und – in der Kohn-Sham-Version – auf fiktiven, aber die wahre Dichte modellierenden Einteilchenorbitalen  $\varphi_j$  nichtwechselwirkender Elektronen.

Zum anderen können mit ab-initio-Methoden hochgenaue und systematisch verbesserbare Ergebnisse erzielt werden. Dazu sind jedoch meist große Einteilchenbasissätze vonnöten, was erheblichen Rechenaufwand erfordert. Dichtefunktionalmethoden liefern im Gegensatz dazu schon bei moderaten Basissatzgrößen teilweise erstaunlich gute Ergebnisse, entziehen sich jedoch einer systematischen Verbesserbarkeit und weisen eine Reihe von Mängeln auf. Zur Beschreibung von Dispersionswechselwirkungen beispielsweise eignen sich heutige Dichtefunktionale äußerst schlecht, und statische Korrelation wird nur zum Teil beschrieben. Außerdem treten in DFT Selbstwechselwirkungsfehler auf.

10 Einleitung

Im Rahmen der Doktorarbeit wurde untersucht, inwieweit die Kopplung dieser beiden Ansätze eine Verbesserung bezüglich beider Grenzmethoden erbringt. Die Kopplung erfolgt durch eine Aufspaltung der abstoßenden Coulomb-Wechselwirkung des interelektronischen Hamilton-Operators. Die kurzreichweitige Wechselwirkung wird mit DFT behandelt, die langreichweitige mit Hilfe von *ab-initio*-Methoden. Diese Aufteilung soll dazu dienen, die Berechnung der interelektronischen Singularität, die für die große Basissatzabhängigkeit der *ab-initio*-Methoden verantwortlich ist, auf DFT abzuwälzen. Gleichzeitig sollen langreichweitige Effekte im Rahmen der *ab-initio*-Methoden behandelt werden, wofür sich diese wiederum besser als DFT eignen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt. Im zweiten Kapitel werden etliche gebräuchliche ab-initio-Verfahren sowie die Dichtefunktionaltheorie vorgestellt. Ihre Herleitung wird skizziert und ihre Eigenschaften kommentiert. Im dritten Kapitel wird das Schema zur Kopplung von kurzreichweitigen DFT-Methoden mit langreichweitigen ab-initio-Methoden eingeführt. Zum einen wird gezeigt, wie dieses Hybridschema allgemein funktioniert. Zum anderen wird am Beispiel zweier im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Funktionale (des kurzreichweitigen PBE-Funktionals und des kurzreichweitigen TPSS-Funktionals) vorgeführt, wie man bei der Konstruktion kurzreichweitiger Funktionale vorgehen kann. Auch technische Details zur Organisation der Programmroutine, die gemischte DFT/ab-initio-Rechnungen steuert, sind hier enthalten. Im vierten Kapitel sind die Ergebnisse umfangreicher Testrechnungen mit verschiedenen Funktionalen, ab-initio-Methoden und Hybriden zwischen beiden dokumentiert. Die Untersuchungen umfaßten Rechnungen zur Thermochemie, zu Eigenschaften wie Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten sowie ausgedehnte Untersuchungen zu nichtkovalenten Wechselwirkungen. Im fünften Kapitel findet sich eine wertende Zusammenfassung des zuvor Beschriebenen sowie ein Ausblick, welche Perspektiven die Weiterentwicklung dieses Projekts bietet. Im sechsten Kapitel folgt eine Zusammenfassung auf Englisch, in den Anhängen schließlich findet man zahlreiche Tabellen sowie eine kurze Anleitung zur Durchführung von DFT/ab-initio-Rechnungen.

# Kapitel 2

# Quantenchemische Verfahren

In diesem Kapitel wird zunächst die zentrale Gleichung der nichtrelativistischen Quantenmechanik, die Schrödinger-Gleichung, eingeführt. Es existiert eine Reihe von Methoden, um diese Gleichung zu lösen. Eine der wichtigsten ist die Theorie von Hartree und Fock (HF), mit deren Hilfe man ungefähr 99 % der Gesamtenergie eines Moleküls berechnen kann und welche die Basis für noch genauere abinitio-Korrelationsmethoden, wie zum Beispiel Configuration Interaction (CI), Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) oder Coupled Cluster (CC) bildet. In den letzten Jahrzehnten ist diesen Korrelationsmethoden in der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ein starker Konkurrent erwachsen, der ein gutes Kosten-Nutzen-Verhältnis bietet. Die eben genannten Methoden mit ihren Stärken und Schwächen sollen im folgenden vorgestellt werden. Am Ende des Kapitels folgt noch ein Abschnitt über zwei Näherungen zur Einsparung von Rechenzeit – die lokale Näherung und das Dichtefitting (DF).

## 2.1 Die Schrödinger-Gleichung

Gemäß den Axiomen der Quantenmechanik ist jedes System vollständig durch seine Wellenfunktion  $\Psi$  bestimmt;  $\Psi$  gehorcht im stationären, nichtrelativistischen Fall der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}). \tag{2.1}$$

Die Wellenfunktion hängt von den Elektronenkoordinaten  $\mathbf{x}$  und den Positionen der Kerne  $\mathbf{R}$  ab, wobei sich die Elektronenkoordinaten aus den elektronischen Ortskoordinaten  $\mathbf{r}$  und den Spinkoordinaten  $\mathbf{s}$  zusammensetzen. Der Hamilton-Operator in atomaren Einheiten ist gegeben durch

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} - \sum_{A} \frac{1}{2M_{A}} \nabla_{A}^{2}}_{\hat{T}_{K}} + \underbrace{\sum_{i} \sum_{j < i} \frac{1}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i} \sum_{A} \frac{Z_{A}}{|\mathbf{R}_{A} - \mathbf{r}_{i}|}}_{\hat{V}_{eK}} + \underbrace{\sum_{A} \sum_{B < A} \frac{Z_{A}Z_{B}}{|\mathbf{R}_{A} - \mathbf{R}_{B}|}}_{\hat{V}_{KK}}.$$

$$(2.2)$$

Elektronen tragen die Indizes i und j, Kerne die Indizes A und B. Kernmassen werden mit  $M_A$ , Kernladungen mit  $Z_A$  und  $Z_B$  bezeichnet.  $\hat{T}_{\rm e}$  und  $\hat{T}_{\rm K}$  sind die Operatoren der kinetischen Energie von Elektronen beziehungsweise Kernen, welche die zweiten Ableitungen nach allen Teilchenkoordinaten enthalten.  $\hat{V}_{\rm ee}$  und  $\hat{V}_{\rm KK}$  beschreiben die abstoßende interelektronische beziehungsweise internukleare Coulomb-Wechselwirkung,  $\hat{V}_{\rm eK}$  stellt die anziehende Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen dar.

Aufgrund des Massenunterschieds von Atomkernen und Elektronen kann die Elektronenbewegung unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung von der viel langsameren Kernbewegung entkoppelt werden. Dies geschieht, indem man  $\Psi$  als ein Produkt von elektronischer Wellenfunktion  $\Psi_{\rm el}$  und Kernwellenfunktion  $\Psi_{\rm K}$  mit

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \Psi_{el}(\mathbf{x}, \mathbf{R})\Psi_{K}(\mathbf{R}) \tag{2.3}$$

darstellt und annimmt, daß  $\Psi_{el}$  nur parametrisch von  $\mathbf{R}$  abhängt, da sich die Elektronen Änderungen der Kerngeometrie nahezu instantan anpassen. Das bedeutet, daß die Ableitungen von  $\Psi_{el}$  nach  $\mathbf{R}$  gegenüber denen von  $\Psi_{K}$  vernachlässigt werden können. Dann kann Gleichung (2.1) mit dem Produktansatz aus Gleichung (2.3) zu

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = (\hat{T}_{e} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK})\Psi_{el}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) 
= E_{el}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{x}, \mathbf{R})$$

$$\hat{H}_{K}\Psi_{K}(\mathbf{R}) = (\hat{T}_{K} + \underbrace{\hat{V}_{KK} + E_{el}(\mathbf{R})}_{U(\mathbf{R})})\Psi_{K}(\mathbf{R})$$

$$= E\Psi_{K}(\mathbf{R})$$
(2.4)

separiert werden.

Der Eigenwert der elektronischen Schrödinger-Gleichung (2.4) ist die elektronische Energie  $E_{\rm el}$ . Sie hängt – wie  $\Psi_{\rm el}$  – parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Summation von elektronischer Energie und Kern-Kern-Abstoßung ergibt das effektive Potential U, in dem sich die Kerne bewegen. Die Kern-Schrödinger-Gleichung (2.5) beschreibt Vibration, Rotation und Translation der Kerne. Ihr Eigenwert E beinhaltet sowohl Vibrations-, Rotations- und Translationsenergie als auch die elektronische Energie des gesamten Moleküls. Da die Kern-Schrödinger-Gleichung in dieser Arbeit keine Rolle spielt, bezieht sich der Begriff Schrödinger-Gleichung im folgenden immer auf Gleichung (2.4), der Begriff Hamilton-Operator  $\hat{H}$  immer auf den elektronischen Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\rm el}$ , und mit Wellenfunktion ist stets die elektronische Wellenfunktion  $\Psi_{\rm el}$  gemeint.

Die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung ist eine der Hauptaufgaben der Quantenchemie. Da sie nur in den wenigsten Fällen analytisch gelöst werden kann – zum Beispiel für das Wasserstoffatom, wurde eine Anzahl von Methoden zur Näherung der exakten Lösung entwickelt.

Ein wichtiges Hilfsmittel, um Gleichung (2.4) näherungsweise zu lösen, ist das Variationsprinzip von Rayleigh und Ritz (das äquivalent zu Gleichung (2.4) ist). Es besagt, daß die Grundzustandsenergie  $E_0$  durch Minimierung des Energieerwartungswertes

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \tag{2.6}$$

über alle nur denkbaren (normierten) Testwellenfunktionen  $\Psi$  erhalten wird.

Bevor in den nächsten Abschnitten die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Standardmethoden kurz vorgestellt werden, soll zuerst noch ein charakteristisches Merkmal der elektronischen Wellenfunktion betrachtet werden, das man direkt aus der Struktur des elektronischen Hamilton-Operators herleiten kann: der interelektronische Cusp. Für  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = 0$  besitzt die potentielle Energie eine positive Singularität, die durch eine negative Singularität der kinetischen Energie oder gleichbedeutend der zweiten Ableitung der Wellenfunktion ausgeglichen werden muß. Dies ist gleichbedeutend mit einer Diskontinuität der ersten Ableitung – dem Cusp. Der Cusp sorgt vor allem in ab-initio-Korrelationsmethoden für hohen Rechenaufwand.

Um dies zu verstehen, muß man wissen, daß sich die Schrödinger-Gleichung in ihrer "Rohform" als Differentialgleichung in einer Form befindet, die numerischen Com-

puterlösungen relativ schlecht zugänglich ist. Entwickelt man die Wellenfunktion in Basisfunktionen, so überführt man die Differentialgleichung dadurch in eine Matrixeigenwertgleichung, die vom Computer weitaus besser zu handhaben und zu lösen ist. (Wie solch eine Basissatzentwicklung aussieht, ist in Abschnitt 2.2 gezeigt.) Da die Basis, in die man entwickelt, nicht unendlich groß sein kann, entsteht eine Differenz zum optimal möglichen Ergebnis, dem Basissatzlimit, die umso kleiner wird, je besser die Basis gewählt ist.

In der Quantenchemie haben sich heutzutage hauptsächlich atomzentrierte Gauß-Funktionen als Basisfunktionen durchgesetzt. Es existieren Hierarchien von Basissätzen, wobei die von Dunning [Dun89] aus der Taufe gehobenen korrelationskonsistenten Valenzbasissätze zur Zeit wohl mit die besten ihrer Art sind. Sie wurden dazu entworfen, die Korrelationsenergie der Valenzelektronen wiederzugeben. Diese Basissätze sind so konstruiert, daß Funktionen, die denselben Beitrag zur Korrelationsenergie leisten, alle auf derselben Stufe der Hierarchie hinzugefügt werden. So entstehen unter anderen cc-pVTZ-, cc-pVQZ-, cc-pV5Z- (correlation consistent polarized Valence Triple / Quadruple / Quintuple Zeta) Basissätze, bei der auf jeder neuen Stufe eine zusätzliche Basisfunktion jedes schon vorhandenen Typs (Typ =  $s, p, d \dots$ ) sowie eine höhere Polarisationsfunktion hinzugefügt wird. Beispielsweise enthält die kontrahierte cc-pVTZ-Basis für Wasserstoff 3s, 2p, 1d. Erweiterung zur cc-pVQZ-Basis führt zu 4s, 3p, 2d, 1f. Durch schrittweise Vergrößerung des Basissatzes nähert man sich demnach dem Basissatzlimit, und zwar derart kontrolliert, daß eine Extrapolation dieses Limits möglich ist. Durch Hinzunahme weiterer diffuserer Funktionen (Basisfunktionen mit kleineren Exponenten) erhält man augmentierte Basissätze, was durch die Vorsilbe "aug" (aug-cc-pVTZ) gekennzeichnet wird. Diese Augmentierung ist essentiell bei der Behandlung schwacher Wechselwirkungen.

Gauß-Funktionen eignen sich nicht optimal zur Beschreibung des Cusps. Deshalb benötigt man, um mit Korrelationsmethoden etwa 97 % der Korrelationsenergie zu erhalten, Quadruple Zeta-Basissätze ([HJO00], S. 318). Einen Anteil von rund 99 % der Korrelationsenergie bekommt man sogar erst mit Quintuple Zeta-Basissätzen. Für Methoden wie HF oder DFT, bei denen ein Elektron nur das gemittelte Feld der anderen Elektronen spürt, reichen dagegen meistens schon Triple Zeta-Basissätze für verläßliche, gut konvergierte Ergebnisse.

Zur Zeit werden verschiedene Ansätze zur Behandlung des Basissatzproblems der Korrelationsmethoden erforscht, zum Beispiel die explizit korrelierten Methoden [Hyl29, Kut85, KK91, KS02, WAM07, AKW07] – in welchen der interelektronische Abstand

explizit in die Wellenfunktion eingeht – oder die Kopplung von Dichtefunktionaltheorie mit wellenfunktionsbasierten Korrelationsmethoden [SS85, SF95, LSWS97, TCS04, TTY $^+$ 04, YTH04, GÁ05, VS06, FTJ07], bei welcher der interelektronische Hamilton-Operator in einen kurzreichweitigen (sr) und einen langreichweitigen (lr) Anteil aufgespalten wird, der sogenannte sr-DFT/lr-ab-initio-Ansatz, kurz DFT/ab-initio. Dieser Ansatz steht im Zentrum der vorliegenden Arbeit und wird in Kapitel 3 eingehender besprochen.

### 2.2 Hartree-Fock-Theorie

In der HF-Theorie [SO96] nähert man die elektronische Wellenfunktion  $\Psi$  durch ein antisymmetrisiertes Produkt von orthonormierten Spinorbitalen  $\phi$ , die sogenannte Slater-Determinante, durch deren Verwendung die elektronische Wellenfunktion "automatisch" das Pauli-Prinzip erfüllt. In den Zeilen der Slater-Determinanten stehen die Elektronenkoordinaten, in ihren Spalten die Spinorbitale. Die HF-Wellenfunktion sieht demnach folgendermaßen aus:

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}.$$
(2.7)

Ein Spinorbital hängt von den Ortskoordinaten  $\mathbf{r}_j$  und der Spinkoordinate  $\sigma_j$  des j-ten Elektrons ab und kann als Produkt eines Ortsorbitals und einer Spinfunktion dargestellt werden:

$$\phi_i(\mathbf{x}_j) = \phi_i(\mathbf{r}_j)\chi(\sigma_j). \tag{2.8}$$

Man sucht also nicht die beste aller möglichen Wellenfunktionen, sondern nur die beste aller möglichen N-Elektronen-Slater-Determinanten, das heißt diejenige Slater-Determinante, für welche der Energieerwartungswert minimal wird. Um einen Ausdruck für den Energieerwartungswert E herzuleiten, bedient man sich der Slater-Condon-Regeln [Sla29, Con30], welche die Berechnung der Erwartungswerte von Operatoren mit Slater-Determinanten gestatten:

$$E = \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi^{\text{HF}} \rangle = \sum_{i}^{N} \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N} (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle). \tag{2.9}$$

Spezialisiert man sich auf den geschlossenschaligen Fall, in dem alle räumlichen Orbitale doppelt besetzt sind, so gelangt man zu

$$E = \sum_{i}^{N/2} 2\langle i|\hat{h}|i\rangle + \sum_{ij}^{N/2} (2\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle). \tag{2.10}$$

Für die Ein- und Zweielektronenintegrale gilt

$$\langle i|\hat{h}|j\rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1)\hat{h}(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \qquad (2.11)$$

$$\langle ij|kl\rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1)\phi_j^*(\mathbf{r}_2)|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^{-1}\phi_k(\mathbf{r}_1)\phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \qquad (2.12)$$

wobei der Einelektronen-Operator  $\hat{h}$  die kinetische Energie eines Elektrons und seine potentielle Energie im externen Feld und der Zweielektronen-Operator  $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^{-1}$  die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron 1 und 2 beschreibt.

Unter Einführung von Coulomb- und Austauschoperator wird Gleichung (2.10) oft umgeschrieben zu

$$E = \sum_{i}^{N/2} 2\langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{ij}^{N/2} \left( 2\langle i | \hat{J}_j | i \rangle - \langle i | \hat{K}_j | i \rangle \right), \tag{2.13}$$

$$\hat{J}_j|i\rangle = \left[\int \phi_j(\mathbf{r}_2)|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^{-1}\phi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2\right] \phi_i(\mathbf{r}_1)$$
 (2.14)

$$\hat{K}_j|i\rangle = \left[\int \phi_j(\mathbf{r}_2)|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^{-1}\phi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2\right]\phi_j(\mathbf{r}_1)$$
 (2.15)

Gleichung (2.14) definiert den Coulomb-Operator  $\hat{J}$ , Gleichung (2.15) den Austauschoperator  $\hat{K}$ . Beide sind effektive Einteilchenoperatoren, allerdings ist  $\hat{J}$  lokal, während  $\hat{K}$  nichtlokal ist, da man der Elektronenkoordinate  $\mathbf{r}_1$  kein einfaches, eindeutiges Potential bezüglich des Operators  $\hat{K}$  zuordnen kann. Vielmehr hängt das Resultat, das
man durch Einwirkung von  $\hat{K}_j(\mathbf{r}_1)$  auf  $\phi_i(\mathbf{r}_1)$  erhält, vom Wert von  $\phi_i$  an allen Punkten
des Raumes ab.

Minimierung des Energieeigenwerts aus Gleichung (2.10) unter der Nebenbedingung, daß die Spinorbitale orthonormiert sind, führt gemäß der Lagrange-Methode zu fol-

gendem Variationsproblem:

$$\delta \left[ E - 2 \sum_{ij}^{N/2} \epsilon_{ij} \langle i|j \rangle \right] = 0. \tag{2.16}$$

Die Variation  $\delta$  bezieht sich auf die Spinorbitale,  $\epsilon_{ij}$  sind die Lagrange-Multiplikatoren. Durch Umformung von Gleichung (2.16) und Einführung des Fock-Operators

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N/2} \left( 2\hat{J}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_1) \right)$$

$$(2.17)$$

erhält man einen allgemeinen Satz von HF-Gleichungen

$$\hat{f}|i\rangle = \sum_{j}^{N/2} \epsilon_{ij}|j\rangle, \qquad (2.18)$$

die (wegen  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}^*$ ) diagonalisiert werden können, was zu den kanonischen HF-Gleichungen führt:

$$\hat{f}|i'\rangle = \epsilon_i|i'\rangle,$$
 (2.19)

wobei  $|i'\rangle$  die kanonischen Orbitale und  $\epsilon_i$  die Orbitalenergien sind. Anders als bei der Schrödinger-Gleichung (2.4) handelt es sich bei Gleichung (2.19) nicht um eine Mehrteilchen-Gleichung, sondern um eine effektive Einteilchengleichung – ein Elektron sieht immer nur das gemittelte Feld aller anderen Elektronen. Die Behandlung der Zweielektronenterme in einem Einteilchenformalismus führt dazu, daß die Summe der Orbitalenergien nicht der HF-Energie entspricht, da die Zweielektronenterme bei simpler Addition der Orbitalenergien doppelt gezählt werden, wie aus einem Vergleich von Gleichung (2.13) mit Gleichung (2.17) klar erhellt.

Numerische Hartree-Fock-Rechnungen (mit finiten Elementen) sind nur für kleine Moleküle durchführbar. In der Praxis wird Gleichung (2.19) daher meistens dadurch gelöst, daß die Molekülorbitale (MO)  $\phi_i$  als Linearkombination von Atomorbitalen (AO)  $\chi_{\alpha}$  dargestellt werden, was als LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) bezeichnet wird:

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^{M} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}. \tag{2.20}$$

Setzt man (2.20) in (2.19) ein, multipliziert von links der Reihe nach mit den einzelnen Basisfunktionen und integriert dann, so erhält man die Roothan-Hall-Gleichungen, eine

Formulierung der HF-Gleichungen in AO-Basis und Matrixform:

$$FC = SC\epsilon \tag{2.21}$$

$$F_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \hat{f} | \chi_{\beta} \rangle \tag{2.22}$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle. \tag{2.23}$$

Matrix  $\mathbf{C}$  enthält die Koeffizienten  $c_{\alpha i}$  der Molekülorbitale in der Basis der Atomorbitale und  $\mathbf{S}$  die Überlappelemente zwischen den Basisfunktionen. Auf der Diagonalen von  $\epsilon$  stehen die Orbitalenergien. Die Elemente der Fock-Matrix  $\mathbf{F}$  kann man in kompakter Notation als Summe von Matrixelementen des Einelektronenoperators und einer Kontraktion des Tensors  $\mathbf{G}$  mit der Dichtematrix  $\mathbf{D}$  schreiben:

$$F_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma\delta} D_{\gamma\delta} G_{\alpha\beta\gamma\delta}, \qquad (2.24)$$

wobei

$$h_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \hat{h} | \chi_{\beta} \rangle, \tag{2.25}$$

$$G_{\alpha\beta\gamma\delta} = \langle \alpha\gamma|\beta\delta\rangle - \frac{1}{2}\langle \alpha\gamma|\delta\beta\rangle, \qquad (2.26)$$

$$D_{\gamma\delta} = 2\sum_{j}^{occ.} c_{\gamma j} c_{\delta j}. \tag{2.27}$$

Die Energie in entsprechender Dichtematrixformulierung ist

$$E = \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} h_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} D_{\alpha\beta} D_{\gamma\delta} G_{\alpha\beta\gamma\delta}.$$
 (2.28)

Da Gleichung (2.21) eine Pseudo-Eigenwertgleichung ist – die Fock-Matrix hängt nämlich, wie aus den Gleichungen (2.24) – (2.27) ersichtlich ist, von allen besetzten Orbitalen ab, muß sie iterativ gelöst werden. Dies geschieht, indem man einen Satz von Startorbitalen "rät", daraus eine Fock-Matrix erzeugt und diese in Gleichung (2.21) einsetzt, um daraus einen neuen Satz von Orbitalen zu berechnen. Mit diesen Orbitalen wird erneut eine Fock-Matrix erzeugt, und so weiter. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis die Änderung der Orbitale eine gegebene Toleranzschwelle nicht mehr übersteigt, also Selbstkonsistenz erreicht ist. Man spricht daher vom SCF- (Self-Consistent-Field-) Verfahren. Der Rechenaufwand des HF-Verfahrens steigt mit der vierten Potenz der Systemgröße  $\mathcal{N}$  an, also mit  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$ , weil die Zahl der Vierindex-

Zweielektronenintegrale mit  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$  skaliert (asymptotisch mit  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^2)$ , dann wird die Diagonalisierung der Fock-Matrix mit  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^3)$  der geschwindigkeitsbestimmende Schritt).

Um die Güte von ab-initio-Methoden zu bewerten, geben Helgaker, Jørgensen und Olsen [HJO00] Statistiken aus HF-, MP2-, CCSD- und CCSD(T)-Rechnungen für verschiedene Eigenschaften eines Molekültestsatzes (Hauptgruppenverbindungen) an, unter anderem von Bindungslängen (S. 824) und Atomisierungsenergien (S. 857). Daraus geht hervor, daß HF Bindungslängen gewöhnlich unterschätzt – für den angegebenen Testsatz mit cc-pVTZ-Basis um 2,6 pm. Atomisierungsenergien werden ebenfalls unterschätzt, und zwar um ungefähr 100 kcal/mol. Auch die in Tabelle A.1 gezeigten Ergebnisse mit aug-cc-pVTZ-Basis für den G2/97-Molekülsatz [CRRP97] weisen in dieselbe Richtung, die Atomisierungsenergien werden dort im Schnitt um 117 kcal/mol unterschätzt.

Die HF-Energie ist nur von der AO-Basis und den MO-Koeffizienten der besetzten Molekülorbitale abhängig – siehe Gleichung (2.28) und Gleichung (2.27), nicht aber von den unbesetzten oder virtuellen Orbitalen. Diese spielen erst bei den post-HF-Methoden eine entscheidende Rolle, indem Anregungen in virtuelle Orbitale berücksichtigt werden. Erst mit solchen Methoden kann die instantane interelektronische Coulomb-Korrelation, die über eine Näherung des gemittelten Feldes hinausgeht, beschrieben werden. Sie werden deshalb auch als Korrelationsmethoden bezeichnet. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den erfolgreichsten der ab-initio-Korrelationsmethoden.

## 2.3 Korrelationsmethoden

## ${\bf 2.3.1} \quad {\it Configuration-Interaction-Verfahren}$

Aus einer HF-Rechnung mit M Atomorbitalen erhält man M Molekülorbitale. Die N energetisch tiefstliegenden Spinorbitale (mit den Indizes  $i, j, \ldots$ ) sind besetzt und bilden die Grundzustands-Slater-Determinante  $\Psi^{\rm HF}$ , die verbleibenden (M-N) Spinorbitale (mit den Indizes  $a, b, \ldots$ ) sind unbesetzt. Durch Anregung von Elektronen in höherliegende Orbitale entstehen angeregte Slater-Determinanten  $\Psi^a_i, \Psi^{ab}_{ij}, \ldots$  Die Indizierung ist so zu verstehen, daß zum Beispiel  $\Psi^{ab}_{ij}$  statt der anfangs besetzten Orbitale i und j die ursprünglich unbesetzten Orbitale a und b enthält.

Verwendet man statt der Slater-Determinanten des Grundzustandes eine Linearkombination von Grundzustands-Slater-Determinante und angeregten Slater-Determinanten, so wird die Wellenfunktion "flexibler" und liefert deswegen laut Variationsprinzip einen Energieerwartungswert, der näher am exakten Wert liegt. Diese Beimischung von zusätzlichen Konfigurationen nennt man CI (Configuration Interaction).

Werden alle denkbaren Anregungen bis zu beliebiger Ordnung zugelassen – was als FCI (Full CI) bezeichnet wird, so erhält man sogar die im Rahmen der gegebenen AO-Basis bestmögliche Energie, da die Gesamtheit aller angeregten Slater-Determinanten (einschließlich der Slater-Determinante des Grundzustandes) den Raum der antisymmetrisierten Produkte aus Einteilchenwellenfunktionen in dieser AO-Basis vollständig aufspannt. Folgerichtig entspricht die Differenz zwischen FCI- und HF-Energie gerade der Korrelationsenergie in der gegebenen Basis. Die FCI-Wellenfunktion wird dargestellt als

$$|\Psi^{\text{CI}}\rangle = c_0|\Psi^{\text{HF}}\rangle + \sum_{i,a} c_i^a |\Psi_i^a\rangle + \sum_{i>j,a>b} c_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle + \dots$$
 (2.29)

Wie im Fall von HF führt man eine Minimierung des Energieeigenwerts dieser Wellenfunktion durch, und zwar unter der Nebenbedingung  $\langle \Psi^{\rm CI} | \Psi^{\rm CI} \rangle = 1$ . Gemäß der Lagrange-Methode erhält man

$$\delta[\langle \Psi^{\text{CI}} | \hat{H} | \Psi^{\text{CI}} \rangle - \lambda \langle \Psi^{\text{CI}} | \Psi^{\text{CI}} \rangle] = 0, \tag{2.30}$$

was man mit Hilfe der Notation  $H_{ij}=\langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_j\rangle$  umformen kann zu den CI-Säkulargleichungen

$$\begin{pmatrix} H_{00} - \lambda & H_{01} & \dots & H_{0k} \\ H_{10} & H_{11} - \lambda & \dots & H_{1k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{k0} & H_{k1} & \dots & H_{kk} - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \dots \\ c_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{2.31}$$

Die Eigenwerte  $\lambda$  identifiziert man als Energien, der tiefste Eigenwert ist die CI-Energie des Grundzustands, der zweittiefste die Energie des ersten angeregten Zustands, und so weiter. Zwar kann FCI aufgrund der Tatsache, daß die Anzahl der Slater-Determinanten faktoriell mit  $\binom{M}{N}$  wächst, nur für sehr kleine Systeme durchgeführt werden, ist aber als Referenzmethode zum Testen anderer Methoden von Bedeutung.

Bricht man die Entwicklung in Gleichung (2.29) vorzeitig ab, so erhält man eine CI-

Näherungsmethode. Beschränkung auf Einfach- und Doppelanregungen beispielsweise führt zu CISD (CI Singles Doubles), der Rechenaufwand dieser Methode wächst mit  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^6)$ . Sie ist allerdings – wie alle abgebrochenen CI-Methoden – nicht größenkonsistent. Größenkonsistenz stellt die physikalisch unmittelbar einleuchtende Forderung, daß die Energie zweier voneinander weit entfernter, nicht wechselwirkender Systeme der Summe der Einzelenergien beider Systeme entsprechen muß. Fehlende Größenkonsistenz bei CISD bedeutet demnach, daß eine gemeinsame CISD-Rechnung an zwei Molekülen A und B in unendlicher Entfernung eine andere Energie liefert als die Summe zweier getrennter CISD-Rechnungen an den Molekülen A und B. Dieses unphysikalische Verhalten ist ein Grund dafür, daß CISD heutzutage nur noch selten verwendet wird – im Rahmen dieser Arbeit nur in der geschlossenschaligen Version, und zwar zu Testzwecken.

#### 2.3.2 Møller-Plesset-Störungstheorie

Das Korrelationsproblem kann man statt variationell auch störungstheoretisch angehen. Für eine allgemeine Behandlung im Rahmen der Störungstheorie von Rayleigh und Schrödinger (RS) entwickelt man dazu den Hamilton-Operator  $\hat{H}$  mit dem Entwicklungsparameter  $\lambda$  in eine Taylor-Reihe um das ungestörte System:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} + \lambda^2 \hat{H}^{(2)} + \dots$$
 (2.32)

Durch Variation von  $\lambda$  kann man die Störung kontinuierlich anschalten. Dann ändern sich die Energieeigenwerte  $E_i$  und die Wellenfunktionen  $\Psi_i$  ebenfalls kontinuierlich als Funktionen von  $\lambda$  und können in eine Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda^1 E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots,$$
(2.33)

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots$$
 (2.34)

Einsetzen von (2.32), (2.33) und (2.34) in die Schrödinger-Gleichung und Ordnen nach Potenzen von  $\lambda$  ergibt

$$\sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m \sum_{k=0}^{m} (\hat{H}^{(k)} - E_i^{(k)}) |\Psi_i^{(m-k)}\rangle = 0.$$
 (2.35)

Da diese Gleichung für beliebige  $\lambda$  gilt, müssen die Koeffizienten aller Potenzen von  $\lambda$  verschwinden. Für m=0, m=1 und m=2 erhält man demnach folgende Beziehun-

gen:

$$(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)})|\Psi_i^{(0)}\rangle = 0, \tag{2.36}$$

$$(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)})|\Psi_i^{(1)}\rangle + (\hat{H}^{(1)} - E_i^{(1)})|\Psi_i^{(0)}\rangle = 0, \tag{2.37}$$

$$(\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)})|\Psi_i^{(2)}\rangle + (\hat{H}^{(1)} - E_i^{(1)})|\Psi_i^{(1)}\rangle + (\hat{H}^{(2)} - E_i^{(2)})|\Psi_i^{(0)}\rangle = 0.$$
 (2.38)

Die Bedingungen (2.36) – (2.38) kann man eindeutig lösen, wenn man erstens die Normierung von  $\Psi_i^{(0)}$  und zweitens die intermediäre Normierung  $(\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i(\lambda) \rangle = 1)$  fordert. Durch Projektion von (2.36) – (2.38) auf  $\Psi_i^{(0)*}$  und  $\Psi_n^{(0)*}$  und Auswertung der entstehenden Gleichungen erhält man, da bezüglich der Aufteilung des Hamilton-Operators noch keine Einschränkung getroffen wurde, folgende im Rahmen der RS-Störungstheorie mit diagonalem  $\hat{H}^{(0)}$  allgemeine Beziehungen für die Energie nullter, erster und zweiter Ordnung:

$$E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle, \tag{2.39}$$

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle, \tag{2.40}$$

$$E_i^{(2)} = -\sum_{n \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} + \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_i^{(0)} \rangle. \tag{2.41}$$

Wählt man nun

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}, \tag{2.42}$$

wobei  $\hat{H}^{(0)}$  die Summe der Fock-Operatoren aus HF und  $\hat{H}^{(1)}$  – das sogenannte Fluktuationspotential – die Differenz zwischen Fock-Operator und wahrem Hamilton-Operator ist, so vereinfacht sich  $E_i^{(2)}$  für i=0 zu

$$E_0^{(2)} = -\sum_{n>0} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}},$$
(2.43)

der Energie zweiter Ordnung im Rahmen der MP-Störungstheorie [MP34], kurz, der MP2-Korrelationsenergie. Hierbei entsprechen die Wellenfunktionen  $\Psi_n^{(0)}$  den Eigenfunktionen der Summe von Fock-Operatoren über alle Elektronenkoordinaten. Die HF-Energie erhält man im Rahmen der MP2-Theorie als Summe von  $E_0^{(0)}$  und  $E_0^{(1)}$ , wie man aus einem Vergleich mit den Energieausdrücken in Abschnitt 2.2 erkennt.  $E_0^{(0)}$  ist dabei die Summe der Orbitalenergien,  $E_0^{(1)}$  korrigiert die oben schon erwähnte Doppelzählung der Zweielektronenterme im Einelektronenformalismus von Hartree-Fock.

Da es sich bei der MP-Störungstheorie nicht um einen variationellen Ansatz handelt,

ist die MP2-Energie keine obere Schranke für die Gesamtenergie, sondern kann auch zu tief liegen. Außerdem sollte die Referenzwellenfunktion schon eine brauchbare Näherung sein, andernfalls können die Ergebnisse ziemlich falsch werden (während FCI ungeachtet der Referenzwellenfunktion zum richtigen Ergebnis kommt). Auch für den Fall von energetisch dicht beieinanderliegenden Zuständen wird MP2-Störungstheorie durch den gegen Null strebenden Nenner in Gleichung (2.43) versagen.

Wie alle MP-Störungstheorien hat aber MP2 im Gegensatz zu den abgebrochenen CI-Methoden den Vorteil, größenkonsistent zu sein. Abgesehen davon ist der für MP2 benötigte Aufwand an Computerresourcen vergleichsweise gering – er steigt nämlich mit  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^5)$ , so daß MP2 heutzutage wohl die am häufigsten verwendete *ab-initio*-Korrelationsmethode darstellt.

MP2 mit cc-pVTZ-Basis unterschätzt für den oben erwähnten Testsatz die Bindungslängen um etwa 0,1 pm, die Atomisierungsenergien um 1 kcal/mol. Bei Verbesserung des auf cc-pVQZ-Niveau wechselt der Fehler der Atomisierungsenergien das Vorzeichen, die Ergebnisse werden um 4 kcal/mol zu groß.

MPn-Methoden mit n > 2 kommen seltener zum Einsatz, MPn-Methoden mit n > 4 kaum, was nicht nur an den deutlich zunehmenden Kosten, sondern auch daran liegt, daß MP-Störungstheorie höherer Ordnung nicht unbedingt konvergiert ([HJO00], S. 780). Im Rahmen dieser Arbeit wurde geschlossenschalige DFT/MP2 – als Nebenprodukt von geschlossenschaligem DFT/CCSD – verfügbar.

## 2.3.3 Coupled-Cluster-Theorie

Während störungstheoretische Methoden alle Arten von Störungen (S, D, T, Q, ...) bis zu einer gewissen Ordnung (2, 3, 4, ...) zur Referenzfunktion addieren, bezieht *Coupled Cluster* (CC) einen bestimmten Typ von Störung bis zu unendlicher Ordnung ein, und zwar durch Verwendung der Exponentialfunktion im CC-Ansatz, in welchem eine CC-Wellenfunktion erzeugt wird, indem man das Exponential des Clusteroperators  $\hat{T}$  auf eine Referenzwellenfunktion, oft eine HF-Wellenfunktion, anwendet:

$$|\Psi^{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}}|\Psi^{\text{HF}}\rangle,$$
 (2.44)

$$e^{\hat{T}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k, \tag{2.45}$$

wobei der Clusteroperator  $\hat{T}$  durch

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \ldots + \hat{T}_N \tag{2.46}$$

gegeben ist. Wirkt der Operator  $\hat{T}_i$  auf die HF-Wellenfunktion, so erzeugt er alle *i*-fach angeregten Slater-Determinanten:

$$\hat{T}_1 | \Psi^{\rm HF} \rangle = \sum_{i,a} t_i^a | \Psi_i^a \rangle, \tag{2.47}$$

$$\hat{T}_2 |\Psi^{\rm HF}\rangle = \sum_{i>j,a>b} t_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle. \tag{2.48}$$

Die Expansionskoeffizienten t nennt man Amplituden ( $t_i^a$  sind Einfachamplituden,  $t_{ij}^{ab}$  Zweifachamplituden, ...).

Aufgrund der Komplexität wird die CC-Theorie meistens nicht-variationell formuliert. Ähnlich wie in der Störungstheorie werden Projektionstechniken eingesetzt, um die Energie und die Amplituden zu ermitteln. Dazu wird die Schrödinger-Gleichung auf die Referenzdeterminante und alle angeregten Determinanten projiziert:

$$\langle \Psi^{\rm HF} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi^{\rm HF} \rangle = E, \tag{2.49}$$

$$\langle \Psi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle = 0.$$
 (2.50)

Dadurch, daß man hier den ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operator  $e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}$  statt einfach nur  $\hat{H}e^{\hat{T}}$  verwendet, vereinfacht sich das Gleichungssystem. Es kann allerdings gezeigt werden, daß die Lösungen der Gleichungen in beiden Fällen äquivalente Ergebnisse liefern.

Für Gleichung (2.49) kann man nun die Entwicklung von  $e^{\hat{T}}$  durchführen und dabei dreierlei berücksichtigen. Erstens gilt  $\langle \Psi^{\rm HF}|e^{-\hat{T}}=\langle \Psi^{\rm HF}|$ , da der Clusteroperator in der links von ihm stehenden HF-Wellenfunktion keine virtuellen Orbitale antrifft, die er vernichten könnte. Zweitens ist aufgrund von Brillouins Theorem  $\langle \Psi^{\rm HF}|\hat{H}\hat{T}_1|\Psi^{\rm HF}\rangle=0$  und drittens verschwinden gemäß der Slater-Condon-Regeln Operatoren von höheren als Zweifachanregungen, weil  $\hat{H}$  ein Zweielektronenoperator ist. Deswegen ist

$$E = \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H} \left( 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) | \Psi^{\text{HF}} \rangle. \tag{2.51}$$

Dank dieses natürlichen Abbruchs der Entwicklung tragen nur Einfach- und Zwei-

fachamplituden direkt zur Energie bei. Da aber alle Amplituden über die Amplitudengleichungen (2.50) gekoppelt sind, tragen indirekt natürlich auch Anregungen höherer Ordnung bei. Beim Lösen derselben geht man wie folgt vor. Zunächst schreibt man unter Verwendung der Baker-Campbell-Hausdorff-Formel den ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operator um in

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}} = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2!}[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!}[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{4!}[[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]. \quad (2.52)$$

Dabei kommt einem zugute, daß diese Entwicklung nach dem vierfach verschachtelten Glied abbricht. Dies wiederum liegt daran, daß der Hamilton-Operator als Zweielektronenoperator nie mehr als zwei Paare allgemeiner – das heißt, auf allgemeine Orbitalindizes wirkende – Erzeuger-/Vernichteroperatoren enthält (im Bild der zweiten Quantisierung gesprochen).

Bis hierher ist alles exakt – die CC-Methode entspricht FCI, wenn man Anregungen bis  $\hat{T}_N$  einschließt. Dies ist allerdings, wie oben schon gesagt, nur für sehr kleine Systeme durchführbar. Um dennoch zu praktikablen Methoden zu gelangen, wird die Clusterentwicklung abgebrochen. Wählt man zum Beispiel  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ ,  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$  oder  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4$ , so führt dies zu CCSD (CC Singles Doubles) [PB82], CCSDT (CC Singles Doubles Triples) [NB87, NB88] oder CCSDTQ (CC Singles Doubles Triples Quadruples) [KB92]. Mit Hilfe der Slater-Condon-Regeln, des Wickschen Theorems [Wic50] oder auch diagrammatischer Methoden [HMF92] kann man die entsprechenden (nichtlinearen) Amplitudengleichungen aufstellen und sie iterativ lösen.

Rechnungen an geschlossenschaligen beziehungsweise offenschaligen Systemen werden durchgeführt, indem als Referenzdeterminante eine geschlossenschalige RHF-Determinante beziehungsweise offenschalige ROHF- (Restricted Open-shell HF-) Determinante verwendet wird (auch UHF- (Unrestricted HF-) Determinanten sind für den offenschaligen Fall möglich, sie sind aber in Molpro nicht verwirklicht). Man beschränkt sich hier übrigens auf high-spin-Systeme, da im Fall von low-spin-Systemen mehrere Referenzdeterminanten benötigt würden.

Ebenso wie MP-Störungstheorie ist CC größenkonsistent. Gleichzeitig haben CC-Methoden gegenüber störungstheoretischen Methoden den Vorteil, daß die Hierarchie besser zum FCI-Limit konvergiert. Allerdings sind schon CCSDT und CCSDTQ nur für kleine Moleküle anwendbar, da sie mit  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^8)$  beziehungsweise  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^{10})$  skalieren.

CCSD wiederum eignet sich durch seine Skalierung mit  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^6)$  auch für größere Mole-

küle, ist aber nicht mehr ganz so genau. Mit cc-pVTZ-Basis werden die Bindungslängen für den erwähnten Molekültestsatz um rund 0,6 pm zu klein, die Atomsierungsenergien um rund 15 kcal/mol. Eine Verbesserung der Basis bringt hier aber anders als bei MP2 ebenfalls eine Verbesserung der Atomisierungsenergie auf 11 kcal/mol Unterschätzung. Eigene Rechnungen mit aug-cc-pVTZ-Basis am G2/97-Satz ergeben eine mittlere absolute Abweichung (MAA) von 20 kcal/mol (Tabelle A.1).

Einen ausgezeichneten Kompromiß zwischen Genauigkeit und Machbarkeit bietet die störungstheoretische Behandlung der Dreifachanregungen im Anschluß an eine CCSD-Rechnung; die resultierende Methode heißt CCSD(T) [RTPHG89] und ermöglicht, wenn die Basis groß genug gewählt wird (aug-cc-pV6Z), Rechnungen chemischer Genauigkeit (Fehler < 1 kcal/mol) bei einer Skalierung mit  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^7)$ . Die Bindungslängen des bekannten Testsatzes werden mit cc-pVTZ um 0.01 pm überschätzt, Atomisierungsenergien um circa 8 kcal/mol unterschätzt. Die MAA für den G2/97-Satz liegt ungefähr bei 10 kcal/mol (Tabelle A.1), was eine Halbierung gegenüber CCSD bedeutet. Bei Verbesserung des Basissatzes wird der Fehler natürlich noch deutlich kleiner.

Der kostenintensivste Schritt, die störungstheoretische Behandlung der Dreifachanregungen, wird in CCSD(T)-Rechnungen nichtiterativ durchgeführt. Neuere Untersuchungen zu diesem Thema zeigen, daß störungstheoretische Dreifachanregungen in etwa den Effekt der Dreifach- und Vierfachanregungen modellieren [KRMR06]. Deswegen sind CCSD(T)-Ergebnisse, obwohl billiger als CCSDT-Ergebnisse, meistens besser als diese. Die entsprechenden Hybridmethoden DFT/CCSD und DFT/CCSD(T) wurden im Laufe der Arbeit sowohl in geschlossen- als auch in offenschaliger Version implementiert; der größte Teil der Testrechnungen wurde mit diesen Methoden durchgeführt.

## 2.4 Dichtefunktionaltheorie

Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie besteht darin, zur Beschreibung von N-Elektronensystemen nicht die elektronische Wellenfunktion, sondern die elektronische Dichte zu verwenden. Dies hat den Vorteil, daß die Dichte deutlich einfacher aufgebaut ist: die Wellenfunktion hängt von 3N Ortskoordinaten und N Spinkoordinaten ab,  $\alpha$ -beziehungsweise  $\beta$ -Spindichte jedoch nur von je drei Ortskoordinaten. Ausgehend von dieser Idee entwickelten Thomas [Tho27] und Fermi [Fer27] (TF) bereits in den ersten Jahren der Quantenphysik ein vereinfachtes Modell, das sogenannte Thomas-Fermi-

Modell, mit dessen Hilfe man Atome und Ionen untersuchen kann. Die kinetische Energie pro Volumen eines homogenen Elektronengases der Dichte  $\rho$  ist proportional zu  $\rho^{5/3}$ . In der Näherung von Thomas und Fermi wird angenommen, daß dies auch für das inhomogene Elektronengas gilt, so daß dessen kinetische Energie T gegeben ist durch

$$T_{\rm TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$
 (2.53)

Ganz analog kann laut Dirac [Dir30] auch die Austauschenergie K vom homogenen auf das inhomogene Elektronengas übertragen werden, so daß

$$K_{\rm D}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$
 (2.54)

Bei der Theorie von Thomas, Fermi und Dirac (TFD) handelt es sich allerdings um eine ziemlich grobe Näherung. Für chemische Fragestellungen ist sie völlig ungeeignet, da Moleküle im Rahmen der TFD-Theorie instabil bezüglich Dissoziation in ihre Bestandteile sind [Tel62], Bindungen demnach überhaupt nicht beschrieben werden können. Außerdem stellt sich die Frage, ob die Dichte überhaupt in der Lage ist, ein System so vollständig zu beschreiben, wie es die Wellenfunktion tut. Mit Hilfe des Hohenberg-Kohn-Theorems und der Kohn-Sham-Methode (in Verbindung mit geeigneten Funktionalen) konnten diese Probleme beseitigt werden.

## 2.4.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Das Theorem von Hohenberg und Kohn (HK) [HK64] besagt zum einen, daß die Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0$  ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte  $\rho_0$  ist, also  $\Psi_0 = \Psi_0[\rho_0]$ . Damit ist auch der Grundzustandserwartungswert jeder beliebigen Observablen  $\hat{O}$  ein Funktional von  $\rho_0$ . Dies gilt insbesondere für die wichtigste Observable, die Grundzustandsenergie. Zum anderen besagt das HK-Theorem, daß das Funktional der Energie  $E[\rho]$  genau dann minimal wird, wenn  $\rho$  die wahre Grundzustandsdichte  $\rho_0$  ist.

Die beiden Aussagen des HK-Theorems über die Energie kann man mit Hilfe des constrained-search-Formalismus von Levy [Lev79] und Lieb [Lie85] (LL) beweisen. Da-

zu formuliert man das Variationsprinzip folgendermaßen um:

$$E_{0}[\rho_{0}] = \min_{\Psi \to N} \left\langle \Psi \middle| \hat{H} \middle| \Psi \right\rangle$$

$$= \min_{\rho \to N} \left( \underbrace{\min_{\Psi \to \rho_{0}} \left\langle \Psi \middle| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \middle| \Psi \right\rangle}_{F^{LL}[\rho_{0}]} + \int v(\mathbf{r}) \rho_{0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right), \tag{2.55}$$

wobei  $F^{\text{LL}}[\rho]$  den universellen Anteil des Energiedichtefunktionals darstellt, das heißt denjenigen Anteil, der für alle Systeme gleicher Elektronenzahl identisch ist.

Die in Gleichung (2.55) gezeigte Aufspaltung der Minimierung ist der Kernpunkt des constrained-search-Formalismus. Anstatt die Energie direkt über alle Wellenfunktionen zu minimieren, wird zunächst eine Minimierung über alle Wellenfunktionen, die eine bestimmte Dichte reproduzieren, durchgeführt. Somit wird jeder möglichen Dichte eine minimierende Wellenfunktion zugeordnet. Nun sucht man alle diese minimierenden Wellenfunktionen nach der optimalen Wellenfunktion ab und erhält so das globale Optimum.

#### 2.4.2 Kohn-Sham-Methode

Das Hohenberg-Kohn-Theorem bildet die formale Rechtfertigung der DFT, bietet selbst aber noch keine direkte Vorschrift, um Grundzustandsdichte und Grundzustandsenergie zu ermitteln. Den praktischen Einsatz dieser Theorie ermöglicht erst die Methode von Kohn und Sham (KS) [KS65]. In der KS-Methode wird die zweite Aussage des HK-Theorems, nämlich daß die wahre Grundzustandsdichte die elektronische Energie minimiert, ausgenutzt. Unter der Nebenbedingung

$$\int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N \tag{2.56}$$

führt man eine Minimierung von E durch. Dies geschieht mit Hilfe des Lagrange-Formalismus. Dabei gilt:

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0.$$
 (2.57)

Da diese Gleichung für beliebige Variationen der Dichte gelten muß, muß die Funktionalableitung nach der Dichte ebenfalls Null sein:

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \tag{2.58}$$

wobei die Funktionalableitung eines Dichtefunktionals  $F[\rho]$  definiert ist durch

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{F[\rho + \varepsilon \tilde{\rho}] - F[\rho]}{\varepsilon},\tag{2.59}$$

mit  $\tilde{\rho}$  als beliebiger Störfunktion.

Die Energie ist bekanntlich gegeben durch

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
(2.60)

Der Kunstgriff von Kohn und Sham bestand nun darin, Gleichung (2.60) umzuformulieren in

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \underbrace{T_s[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})]}_{T[\rho(\mathbf{r})]} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]}_{V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]} + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$= T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \qquad (2.61)$$

mit

$$T_s[\rho] = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle, \qquad (2.62)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \qquad (2.63)$$

$$E_{\rm xc}[\rho] = \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{\rm ee}[\rho(\mathbf{r})]. \tag{2.64}$$

Hierbei ist  $T_s$  die kinetische Energie eines Systems s nichtwechselwirkender Elektronen. System s besitzt dieselbe Dichte wie das ursprüngliche System wechselwirkender Elektronen, seine Grundzustandswellenfunktion ist die aus den Orbitalen  $\varphi$  erzeugte Slater-Determinante. J entspricht der klassischen Coulomb-Wechselwirkung einer Elektronendichte mit sich selbst und wird auch Hartree-Energie genannt.  $E_{xc}$  wird derart gewählt, daß das System nichtwechselwirkender Elektronen dieselbe Energie hat

wie das System wechselwirkender Elektronen – dies ist gewissermaßen die Definition von  $E_{xc}$ . Man beachte, daß der KS-Ausdruck für die kinetische Energie – Gleichung (2.62) – orbitalabhängig ist. Die KS-Formulierung der DFT ist also eigentlich keine Dichtefunktionaltheorie im strengen Sinne, allerdings erwies sich die Einführung von Orbitalen als überaus wichtig, da bis dato keines der rein dichteabhängigen Funktionale der kinetischen Energie wirklich brauchbar war.

Einsetzen von Gleichung (2.61) in Gleichung (2.58) ergibt folgendes Gleichungssystem von N Einteilchengleichungen:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^{2} + \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})}_{v^{KS}[\rho](\mathbf{r})}\right) \varphi_{i} = \varepsilon_{i}\varphi_{i}.$$
 (2.65)

Die KS-Gleichungen unterscheiden sich von den HF-Gleichungen darin, daß das nichtlokale Austauschpotential durch ein formal lokales Austausch-Korrelations-Potential  $v_{\rm xc}$  ersetzt wird. Wenn das korrekte Potential (beziehungsweise das Funktional, aus dem es durch Funktionalableitung entsteht und das sicher nichtlokal ist) bekannt wäre, erhielte man aus den KS-Gleichungen anders als aus den HF-Gleichungen jedoch die Korrelationsenergie und damit die wahre Grundzustandsenergie. Es ist jedoch nicht bekannt und so muß man sich mit mehr oder weniger guten Approximationen daran behelfen, die teilweise im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

Da es sich bei Gleichungssystem (2.65) um Einteilchengleichungen handelt, ist die exakte Lösung als Slater-Determinante darstellbar:

$$\Psi^{KS} = ||\varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2)\dots\varphi_N(\mathbf{x}_N)||. \tag{2.66}$$

Das KS-Potential  $v^{\rm KS}$ , ein effektives Einteilchenpotential, hängt von der Dichte ab, beeinflußt diese aber auch selbst. Daher müssen die KS-Gleichungen wie die HF-Gleichungen mit dem SCF-Verfahren gelöst werden. Man rät die Dichte, konstruiert daraus das KS-Potential, erhält durch Lösung der KS-Gleichungen neue Orbitale und hieraus eine neue Dichte und überprüft dann, ob sie konvergiert ist. Falls nicht, wiederholt man den Zyklus. Die konvergierte Grundzustandsdichte kann man in Gleichung (2.61) einsetzen und erhält so die Grundzustandsenergie. Dabei treten dreidimensionale Integrale auf, die meist so kompliziert sind, daß sie durch numerische Integration auf einem geeignet gewählten Gitter berechnet werden müssen. Wegen der Vierindex-Zweielektronen-Integrale skalieren KS-Rechnungen genau wie HF-

Rechnungen mit  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$ .

So nützlich DFT-Methoden sind, so haben sie doch etliche Probleme, so zum Beispiel den Selbstwechselwirkungsfehler. Auch für die Behandlung von Dispersions-Wechselwirkungen und Quasi-Entartungen ist DFT nicht besonders gut geeignet.

#### 2.4.3 Funktionale

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich verschiedene Approximationen an das exakte Austausch-Korrelations-Funktional konstruieren lassen. Wie schon mehrfach erwähnt, lassen sich ab-initio-Methoden systematisch verbessern. Das heißt nichts anderes, als daß man dem im Rahmen einer gegebenen Einteilchenbasis exakten Ergebnis beliebig nahe kommen kann, indem man bei der Entwicklung der Mehrelektronenwellenfunktion immer höher angeregte Slater-Determinanten zuläßt. Obwohl es in der DFT keine direkte Entsprechung hierzu gibt, existiert dennoch eine Hierarchie der Dichtefunktionale. Perdew wählte dafür das Bild der Jakobsleiter [PS01, PRT+05], welche die Verbindung zwischen der "Hartree-Welt" und dem "Himmel der chemischen Genauigkeit" herstellen soll. Die fünf Stufen der Jakobsleiter werden im folgenden kurz skizziert:

- 1. Auf der Stufe der lokalen Dichte-Näherung oder LDA (*Local Density Approximation*) wird der Ausdruck für  $\varepsilon_{xc}$  direkt aus Rechnungen am homogenen Elektronengas übernommen und ist deshalb nur von der Dichte  $\rho$  beziehungsweise im spinpolarisierten Fall (LSDA) von den Spindichten  $\rho_{\uparrow}$  und  $\rho_{\downarrow}$  abhängig.
- 2. Auf der Stufe der gradientenkorrigierten Näherung oder GGA (Generalized Gradient Approximation) ist das Funktional außer von den Spindichten zusätzlich von deren Gradienten  $\nabla \rho_{\uparrow}$  und  $\nabla \rho_{\downarrow}$  abhängig.
- 3. Auf der Stufe der meta-GGA wird entweder die Abhängigkeit von der zweiten Ableitung der Dichte  $\nabla^2 \rho_{\uparrow}$  und  $\nabla^2 \rho_{\downarrow}$  oder von der Dichte der kinetischen Energie  $\tau_{\uparrow}$  und  $\tau_{\downarrow}$  hinzugefügt, manchmal sogar die Abhängigkeit von beidem. Wegen der Abhängigkeit von der Dichte in unmittelbarer Umgebung nennt man meta-GGA-Funktionale (ebenso wie GGA-Funktionale) semilokale Funktionale.
- 4. Auf der Stufe der hyper-GGA kommt exakter Austausch und damit nichtlokale Abhängigkeit von den besetzten Kohn-Sham-Orbitalen ins Spiel.
- 5. Auf der Stufe der GRPA (Generalized Random Phase Approximation) wird außer exaktem Austausch auch exakte Korrelation beigemischt. Dies führt zu einer

Abhängigkeit von nichtbesetzten Kohn-Sham-Orbitalen.

Funktionale werden im Rahmen des Konzepts der Jakobsleiter so konstruiert, daß sie physikalische Randbedingungen erfüllen und gleichzeitig für reale Systeme befriedigende Ergebnisse liefern. Mit zunehmender Komplexität steigt auch die Zahl der erfüllbaren Randbedingungen. Um kontinuierliche Verbesserung zu gewährleisten, sollte darauf geachtet werden, daß jedes Funktional einer bestimmten Stufe sowohl alle Bedingungen aller vorhergehenden Stufen als auch zusätzliche Bedingungen erfüllt.

Dichtefunktionaltheorie mit derart konstruierten Funktionalen hebt sich also deutlich von den semiempirischen Methoden ab, die oft als weitere Vereinfachung der Hartree-Fock-Näherung erhalten werden. Im Gegensatz zu diesen ist die Dichtefunktionaltheorie eine im Prinzip exakte Theorie, welche schon auf LDA-Niveau ordentliche (das heißt mit Hartree-Fock-Resultaten mindestens vergleichbare) Ergebnisse liefert, die sich durch Erklimmen der Jakobsleiter noch deutlich verbessern lassen. Der Erfolg der Dichtefunktionaltheorie läßt sich also theoretisch rechtfertigen; die Qualität der Ergebnisse ist bei Verwendung moderner Dichtefunktionale im Bereich zwischen Hartree-Fock und traditionellen ab-initio-Korrelationsmethoden anzusiedeln. Man muß allerdings eingestehen, daß die Fehler der Dichtefunktionaltheorie a priori schwieriger abzuschätzen sind als Fehler der ab-initio-Methoden und daß nicht immer offensichtlich ist, durch welche Maßnahmen sich das Funktional verbessern wird.

Abgesehen von diesem nichtempirischen Ansatz sollte der von Becke eingeführte Ansatz nicht unerwähnt bleiben [Bec93a], bei dem Funktionale durch Fitten eines hochparametrisierten Funktionals an Datensätze erhalten werden, und der deshalb eher semiempirisch zu nennen ist. Das oft verwendete B3LYP-Funktional [Bec93b, SDCF94] ist das prominenteste Funktional dieser Gruppe. Dieser Ansatz soll hier aber nicht weiter verfolgt werden, da die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten und weiterentwickelten Funktionale auf dem nichtempirischen Ansatz basieren und mit wenigen physikalisch motivierten Parametern auskommen. Ausgangspunkt waren dabei das LDA-Funktional sowie die von Perdew und Mitarbeitern entwickelten GGA- und meta-GGA-Funktionale [PBE96, TPSS03]. Deren Konstruktion wird im folgenden etwas genauer beschrieben. Die für die Konstruktion verwendeten Randbedingungen [PRT+05] werden angegeben und, wo es den Rahmen nicht sprengt, kurz hergeleitet.

Eine fundamentale Randbedingung, die alle Funktionale einhalten sollten, ist die Größenkonsistenz, die in Abschnitt 2.3.1 erklärt wurde. Diese Bedingung wird von allen lokalen und semilokalen Funktionalen erfüllt.

Für Austauschfunktionale gelten unter anderen drei wichtige Bedingungen. Zum einen darf die Austauschenergie nicht größer als Null sein:

$$E_{\mathbf{x}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \le 0. \tag{2.67}$$

Die zweite zu erfüllende Bedingung beschreibt das Verhalten der Funktionale beim Skalieren der Dichte, das heißt beim "Stauchen" oder "Dehnen" unter Beibehaltung der Normierung gemäß

$$\rho_{\gamma}(\mathbf{r}) = \gamma^3 \rho(\gamma \mathbf{r}), \tag{2.68}$$

wobei  $\rho_{\gamma}(\mathbf{r})$  eine um den Faktor  $\gamma$  skalierte Dichte ist ( $\gamma > 1$  staucht die Dichte,  $\gamma < 1$  dehnt sie). Diese zweite Bedingung wird (einheitliche) Dichteskalierungsrelation der Austauschenergie genannt:

$$E_{\mathbf{x}}[\rho_{\gamma}] = \langle \Psi^{\mathrm{KS}}[\rho_{\gamma}(\mathbf{r})] | \hat{V}_{\mathrm{ee}}(\mathbf{r}) | \Psi^{\mathrm{KS}}[\rho_{\gamma}(\mathbf{r})] \rangle - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{\gamma}(\mathbf{r}_{1})\rho_{\gamma}(\mathbf{r}_{2})}{r_{12}} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{2}$$

$$= \gamma \langle \Psi^{\mathrm{KS}}[\rho_{\gamma}(\mathbf{r})] | \hat{V}_{\mathrm{ee}}(\gamma \mathbf{r}) | \Psi^{\mathrm{KS}}[\rho_{\gamma}(\mathbf{r})] \rangle - \gamma \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{\gamma}(\mathbf{r}_{1})\rho_{\gamma}(\mathbf{r}_{2})}{\gamma r_{12}} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{2}$$

$$= \gamma \langle \Psi^{\mathrm{KS}}[\rho(\mathbf{r})] | \hat{V}_{\mathrm{ee}}(\mathbf{r}) | \Psi^{\mathrm{KS}}[\rho(\mathbf{r})] \rangle - \gamma \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_{1})\rho(\mathbf{r}_{2})}{r_{12}} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{2},$$

$$= \gamma E_{\mathbf{x}}[\rho]. \tag{2.69}$$

Sie besagt, daß sich die Austauschenergie proportional zum Skalierungsfaktor  $\gamma$  verhält. Zum dritten muß die Spinskalierungsrelation erfüllt sein. Diese wird verwendet, um Dichtefunktionale in Spindichtefunktionale zu überführen und beschreibt (unter anderem) den Zusammenhang zwischen  $E_{\mathbf{x}}[\rho]$  und  $E_{\mathbf{x}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ . Aus der Beziehung

$$E_{\mathbf{x}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = E_{\mathbf{x}}[\rho_{\uparrow}, 0] + E_{x}[0, \rho_{\downarrow}]. \tag{2.70}$$

und den für  $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow} = \rho/2$  geltenden Gleichungen

$$E_{\mathbf{x}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = E_{\mathbf{x}}[\rho],$$
  

$$E_{\mathbf{x}}[\rho_{\uparrow}, 0] = E_{\mathbf{x}}[0, \rho_{\downarrow}].$$
(2.71)

folgt die Spinskalierungsrelation

$$E_{\mathbf{x}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} \left( E_{\mathbf{x}}[2\rho_{\uparrow}] + E_{\mathbf{x}}[2\rho_{\downarrow}] \right). \tag{2.72}$$

Sie gilt analog für das Funktional der wechselwirkungsfreien kinetischen Energie  $T_{\rm s}$ , nicht aber für das Korrelationsfunktional  $E_{\rm c}$ , weil Korrelation auch zwischen Spins unterschiedlicher Sorte wirkt und  $E_{\rm c}$  deshalb im Unterschied zu  $E_{\rm x}$  (siehe Gleichung (2.70)) nicht additiv ist. Die drei Bedingungen (2.67), (2.69) und (2.72) werden von den üblichen Dichtefunktionalen erfüllt.

Die Lieb-Oxford-Bedingung [LO81] stellt den seltenen Fall einer unteren Grenze für die Austausch-Korrelations-Energie dar. Sie lautet

$$E_{\mathbf{x}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \ge E_{\mathbf{x}c}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \ge 2,273E_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LDA}}[\rho]$$
 (2.73)

und wird bei der Konstruktion etlicher nichtempirischer Dichtefunktionale verwendet (siehe unten). Die meisten semiempirischen Funktionale hingegen verletzen diese Bedingung.

Die Korrelationsenergie skaliert nur für den Grenzfall niedriger Dichten wie die Austauschenergie. Für den Grenzfall hoher Dichten gilt, wie Levy [Lev91] zeigen konnte,

$$\lim_{\gamma \to \infty} E_{\rm c}[\rho_{\gamma}] = \text{konstant.} \tag{2.74}$$

Diese Bedingung wird von PBE und TPSS eingehalten, von LDA und vielen semiempirischen Funktionalen aber nicht.

Eine weitere Art von Randbedingungen erhält man, wenn man von einem Funktional fordert, daß es die Ergebnisse für exakt lösbare Modellsysteme korrekt reproduziert. Die beiden gebräuchlichsten Modellsysteme sind zum einen das homogene Elektronengas und zum anderen Einelektronendichten  $\rho_1$ . Das LDA-Funktional liefert per constructionem die richtige Austausch- und Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases. Dasselbe gilt für das PBE- und das TPSS-Funktional, die LDA als Spezialfall enthalten. Die Austauschenergie  $E_{\rm x}$  von Einteilchendichten muß die Selbstwechselwirkungskorrektur zur Hartree-Energie J sein, die Korrelationsenergie  $E_{\rm c}$  von Einteilchendichten muß verschwinden:

$$E_{\mathbf{x}}[\rho_1, 0] = -J[\rho_1] = -\frac{1}{2} \int \frac{\rho_1(r_1)\rho_1(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2, \qquad (2.75)$$

$$E_{\mathbf{x}}[\rho_1, 0] = 0. {(2.76)}$$

Gleichung (2.76) wird erst ab der dritten Stufe der Jakobsleiter (meta-GGA) erfüllt, Gleichung (2.75) sogar erst ab der vierten Stufe (hyper-GGA), da der nichtlokale Term

in Gleichung (2.75) exakten Austausch erfordert.

#### **LSDA**

Im Rahmen der lokalen Spindichte-Näherung wird angenommen, daß inhomogene Systeme lokal wie das homogene Elektronengas behandelt werden können. Man zerlegt ein inhomogenes System also in infitesimal kleine, homogene Subsysteme, deren Austausch-Korrelations-Energie zu  $E_{\rm xc}$  aufsummiert wird. Dabei nimmt man an, daß der Ausdruck für die Austausch-Korrelations-Energie pro Teilchen  $\varepsilon_{\rm xc}$  direkt vom homogenen Elektronengas übernommen werden kann, so daß für die gesamte Austausch-Korrelations-Energie gilt:

$$E_{\rm xc}^{\rm LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{\rm xc}^{\rm LSDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \rho \, d\mathbf{r}. \tag{2.77}$$

Dieser Ausdruck zerfällt in Austausch- und Korrelationsenergie. Der Ausdruck für die Austauschenergie  $E_x$  des homogenen Elektronengases ist identisch mit  $K_D$  aus Gleichung (2.54), so daß

$$E_{\rm x}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$
 (2.78)

 $E_{\rm x}[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}]$  geht unter Anwendung der Spinskalierungsrelation (2.72) direkt daraus hervor.

Für die Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases kann, anders als für die Austauschenergie, kein exakter, geschlossener Ausdruck angegeben werden. Allerdings bestimmten Ceperley und Alder in Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen die Korrelationsenergie eines homogenen Elektronengases verschiedener Dichten [CA80]. (Unlängst legten Bachelet und Mitarbeiter [PMGGB06] verfeinerte Daten vor.)

Um diese Daten in Dichtefunktionalrechnungen sinnvoll anwenden zu können, ist eine analytische Interpolationsformel für alle dazwischenliegenden Dichten erstrebenswert. Eine solche wurde zuerst von Vosko, Wilk und Nusair (VWN) [VWN80] konstruiert. Sie interpoliert zwischen dem unpolarisierten und dem spinpolarisierten Fall mit Hilfe eines Funktionals, das komplizierte Auxiliarfunktionen enthält. Eine modifizierte Formel, die dieselbe Form hat, aber durch einfachere und gleichzeitig verbesserte Auxiliarfunktionen das Limit hoher Elektronendichten besser berücksichtigt und zudem etliche kleinere, unphysikalische Artefakte eliminiert, wurde später von Perdew und

Wang (PW92C) [PW92] vorgeschlagen.

Fast in dem Maß, wie HF die Atomisierungsenergie unterschätzt, überschätzt LDA diese. In Rechnungen mit aug-cc-pVTZ-Basis (Tabelle A.1) ergibt sich eine MAA von ungefähr 84 kcal/mol.

#### GGA

Das gradientenkorrigierte, nichtempirische Austauschfunktional von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [PBE96] als typisches Beispiel für ein GGA hat die Form

$$E_{\mathbf{x}}^{\mathrm{PBE}}[\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LDA}}(\rho) F_{\mathbf{x}}(s) \rho \, d\mathbf{r}, \qquad (2.79)$$

$$F_{\mathbf{x}}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + bs^2/\kappa},\tag{2.80}$$

das entsprechende Korrelationsfunktional

$$E_{\rm c}^{\rm PBE}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho] = \int [\varepsilon_{\rm c}^{\rm LDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + H(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, t)] \rho \, d\mathbf{r}, \tag{2.81}$$

$$H(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, t) = \gamma \phi^{3} \ln \left\{ 1 + \frac{\beta t^{2}}{\gamma} \left[ \frac{1 + At^{2}}{1 + At^{2} + A^{2}t^{4}} \right] \right\},$$
 (2.82)

$$A = \frac{\beta}{\gamma(\exp(-\varepsilon_c^{\text{LDA}}/\gamma\phi^3) - 1)},$$
(2.83)

$$\phi(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}}{2} \tag{2.84}$$

Dabei sind  $s = |\nabla \rho|/(2k_{\rm F}\rho)$  und  $t = |\nabla \rho|/(2k_{\rm s}\rho)$  reduzierte Dichtegradienten,  $k_{\rm F} = (3\pi^2\rho)^{1/3}$  bzw.  $k_{\rm s} = \sqrt{4k_{\rm F}/\pi}$  sind inverse Längen, die für die Abschirmung von Austausch bzw. Korrelation charakteristisch sind ( $k_{\rm F}$  ist die Länge des Fermi-Wellenvektors,  $k_{\rm s}$  die Thomas-Fermi-Abschirmwellenzahl);  $\kappa = 0,804, b = 0,21951, \beta = 0,066725$  und  $\gamma = 0,031091$  sind nichtempirisch bestimmte Parameter. Der Spinskalierungsfaktor  $\phi$  hängt von der Spinpolarisation  $\zeta = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})/\rho$  ab und wird für geschlossenschalige Systeme genau 1.

Zur Bestimmung dieser Parameter wird zunächst das Spindichtefunktional der Korrelations-Energie  $E_{\rm c}[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}]$  für die Grenzfälle langsam und schnell variierender Dichte  $(t\to 0 \text{ und } t\to \infty)$  betrachtet. Die Gradientenentwicklung zweiter Ordnung der Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases im Limit hoher Dichten [MB68] und die Tatsache, daß  $E_{\rm c}$  für  $t\to \infty$  verschwindet, ist ebenso bekannt wie das in Glei-

chung (2.74) gegebene Skalierungsverhalten für hohe Dichten. Diese drei Bedingungen werden durch Gleichung (2.81) mit den gegebenen Parametern erfüllt.

Das Dichtefunktional der Austauschenergie  $E_{\mathbf{x}}[\rho]$  wird unter Berücksichtigung weiterer drei Bedingungen konstruiert. Dabei handelt es sich um die in Gleichung (2.69) gegebene Dichteskalierung und um die Lieb-Oxford-Bedingung, siehe Gleichung (2.73). Die dritte Bedingung erwächst aus der Beobachtung, daß das homogene Elektronengas bereits eine gute Beschreibung der sogenannten Linear Response liefert (Linear Response charakterisiert das Verhalten bei einer langsam veränderlichen, äußeren Störung). Dies kann bei gradientenkorrigierten Funktionalen beibehalten werden, wenn sich für kleine Gradienten die Gradientenbeiträge von Austausch und Korrelation gegenseitig aufheben – dies ist die dritte Bedingung. Die Parameter  $\kappa$  und b werden also derart gewählt, daß diese drei Bedingungen erfüllt sind. Das zugehörige Spindichtefunktional der Austauschenergie  $E_{\mathbf{x}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  erhält man direkt mit Hilfe einer weiteren Bedingung, der in Gleichung (2.72) gegebenen Spinskalierung.

Die PBE-Ergebnisse für die Atomisierungsenergien sind mit einer MAA von 18 kcal/mol A.1 erwartungsgemäß viel besser als die entsprechenden LDA-Ergebnisse.

#### Meta-GGA

Die Hinzunahme der kinetischen Energiedichte für die besetzten KS-Orbitale  $\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ 

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{occ.} \frac{1}{2} |\nabla \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^{2} \qquad (\sigma = \uparrow, \downarrow)$$
 (2.85)

ermöglicht eine weitere Verbesserung des Funktionals. Hierbei kann man unter anderem ausnutzen, daß die kinetische Energiedichte  $\tau = \tau_{\uparrow} + \tau_{\downarrow}$  für Einelektronendichten oder gepaarte Zweielektronendichten gleich der von Weizsäckerschen kinetischen Energiedichte  $\tau^{W} = \tau_{\uparrow}^{W} + \tau_{\downarrow}^{W}$  ist.  $(\tau_{\sigma}^{W} = |\nabla \rho_{\sigma}|^{2}/(8\rho_{\sigma}))$ .

Das nichtempirische Austauschfunktional der dritten Stufe der Jakobsleiter von Tao, Perdew, Staroverov und Scuseria (TPSS) hat eine ähnliche Form wie das PBE-Austauschfunktional:

$$E_{\mathbf{x}}^{\mathrm{TPSS}}[\rho, \nabla \rho, \tau] = \int \varepsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LDA}}(\rho) F_{\mathbf{x}}(s, z) \rho \, d\mathbf{r}, \qquad (2.86)$$

$$F_{\rm x}(s,z) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + x(s,z)/\kappa}.$$
 (2.87)

 $F_{\rm x}$  ist hier nicht nur, wie im Fall von PBE, vom dimensionslosen Dichtegradienten s, sondern auch von einem weiteren dimensionslosen Inhomogenitätsparameter z abhängig, der unter Verwendung der von Weizsäckerschen kinetischen Energiedichte als  $z = \tau^{\rm W}/\tau$  definiert ist. Für allgemeine Dichten gilt  $z \leq 1$ , für Einelektronendichten oder gepaarte Zweielektronendichten wird diese Ungleichung zur Gleichung. Die Definition von x findet man in Referenz [TPSS03].

Für  $s \to \infty$  verhält sich das TPSS-Austauschfunktional  $E_{\rm x}^{\rm TPSS}$  wie  $E_{\rm x}^{\rm PBE}$ . Zusätzlich zu den PBE-Bedingungen erfüllt es noch drei weitere: Es gibt für räumlich langsam variierende Dichten die Gradientenentwicklung vierter Ordnung von Svendsen und von Barth richtig wieder. Außerdem korrigiert es einen Fehler, der zwar nicht bei LDA-, wohl aber bei GGA-Funktionalen auftaucht: Das PBE-Austauschpotential divergiert fälschlicherweise am Ort der Kerne, das TPSS-Austauschpotential von Einoder Zweielektronen-Dichten hingegen nimmt dort endliche Werte an. Schließlich reproduziert  $E_{\rm x}^{\rm TPSS}$  für die exakte Grundzustandsdichte des Wasserstoffatoms dessen korrekte Austauschenergie (-0,3125 Hartree) und kompensiert somit die unphysikalische Hartree-Wechselwirkung dieser Einelektronendichte. Anwendung von Gleichung (2.72) auf Gleichung (2.86) liefert in bewährter Manier das Spindichtefunktional.

Das TPSS-Korrelationsfunktional sieht folgendermaßen aus:

$$E_{c}^{TPSS}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{c}^{revPKZB} \times [1 + d\varepsilon_{c}^{revPKZB} z^{3}] \rho \, d\mathbf{r}, \qquad (2.88)$$

$$\varepsilon_{c}^{revPKZB} = \varepsilon_{c}^{PBE}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho) [1 + C(\zeta, \xi) z^{2}]$$

$$- [1 + C(\zeta, \xi)] z^{2} \sum_{\sigma} \frac{\rho_{\sigma}}{\rho} \tilde{\varepsilon}_{c}. \qquad (2.89)$$

Dabei ist  $\varepsilon_{\rm c}^{\rm revPKZB}$  eine modifizierte Variante des PKZB-Funktionals [PKZB99] und  $\xi = |\nabla \zeta|/2(3\pi^2\rho)^{1/3}$ . Die Definitionen von d, C und  $\tilde{\varepsilon}_{\rm c}$  findet man in Referenz [TPSS03].

Genau wie auch beim TPSS-Austauschfunktional bleiben beim TPSS-Korrelationsfunktional zum einen die sinnvollen Eigenschaften des PBE-Korrelationsfunktionals erhalten, beispielsweise das Verhalten bei einheitlicher Dichteskalierung oder die Korrelationsenergie der Oberfläche von Jellium. Zum anderen werden neue, physikalisch begründete Eigenschaften hinzugefügt: Wie man durch Einsetzen verifizieren kann, wird  $\varepsilon_{\rm c}^{\rm revPKZB}$  und damit  $E_{\rm c}^{\rm TPSS}$  für beliebige Einelektronendichten Null und erfüllt damit Gleichung (2.76). Für stark wechselwirkende Dichten werden die Elektronen weit auseinandergetrieben. Dadurch "vergessen" sie gleichsam, daß sie Fermionen sind, weil der Austausch nur noch eine untergeordnete Rolle spielt;  $E_{\rm xc}$  muß dann unabhängig

von der Spinpolarisation  $\zeta$  werden und wird es im TPSS-Fall für Gaußsche Einelektronendichten zwischen  $0 \le |\zeta| \le 0,7$ . Dadurch liefert es für atomare Dichten auch im Limit stark wechselwirkender Elektronen gute Ergebnisse. Darüber hinaus wurde das Funktional derart gewählt, daß die Dichte der Korrelationsenergie monovalenter Atome wie Lithium in der Valenzregion verschwindet, ohne zusätzliche Beiträge zur Korrelationsenergie aus der Überlappung von Rumpf- und Valenzregion zu erzeugen.

Die TPSS-Ergebnisse für den G2/97-Satz sind mit einer MAA von ungefähr 6 kcal/mol [TPSS03] besser als die PBE-Ergebnisse. Sie wurden der Literatur entnommen, da keine reine TPSS-Implementierung vorlag.

### 2.5 Reduktion des Rechenaufwands

Da es sich bei DFT um eine relativ billige Methode, bei *ab-initio*-Korrelationsmethoden hingegen um relativ teure Methoden handelt, ist es angebracht, dieses Verhältnis durch Reduktion des Rechenaufwands mit Hilfe lokaler Methoden auf der *ab-initio*-Seite etwas ins Lot zu bringen. Durch Dichtefitting, das auf SCF- und Korrelationsmethoden gleicherweise anwendbar ist, kann die Geschwindigkeit noch weiter gesteigert werden.

### 2.5.1 Lokale Näherung

Dynamische Elektronenkorrelation ist ein kurzreichweitiger Effekt, der  $\sim r^{-6}$  abfällt. Diese Tatsache kann in herkömmlichen Korrelationsrechnungen allerdings nicht ausgenutzt werden, da die verwendeten kanonischen Orbitale delokalisiert sind. Die Skalierung des Rechenaufwands kann vermindert werden, indem man die besetzten kanonischen MO  $\phi^{can}$  mittels einer unitären Transformation in lokalisierte MO (LMO)  $\phi^{loc}$  überführt [Pul83, SP87, SP88]:

$$\phi_i^{loc} = \sum_j |\phi_j^{can}\rangle U_{ji}, \qquad (2.90)$$

wobei die Wellenfunktion unverändert bleibt.

Im Laufe der Jahre wurden verschiedene Lokalisierungskriterien entwickelt, zum Beispiel von Boys [Boy66], Edmiston-Ruedenberg [ER63] oder Pipek-Mezey [PM89]. Bei den lokalisierten Orbitalen kann es sich auch um natürlich lokalisierte MO (NLMO) handeln [RW85]. Oft wird die Pipek-Mezey-Methode zur Lokalisierung verwendet, da

sie die Separation von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen aufrechterhält und mit einer  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^3)$  gleichzeitig recht kostengünstig ist. Laut einer neueren Untersuchung von Mata und Werner [MW07] sind NLMO allerdings noch vorteilhafter, vor allem bei der Behandlung aromatischer  $\pi$ -Systeme.

Es hat sich gezeigt, daß sich als virtuelle Orbitale projizierte AO (PAO) besonders gut eignen. Man erhält sie, indem man den Raum der besetzten Orbitale aus dem Raum der AO herausprojiziert. Sie sind lokal, genau wie die AO. Durch die Herausprojektion der besetzten Orbitale sind die PAO zusätzlich orthogonal zum besetzten Raum, nicht aber untereinander.

Nun werden zwei Näherungen eingeführt. Die erste Näherung, die Domänennäherung, betrifft die Anregungen aus dem besetzten in den virtuellen Raum: zugelassen werden nur Anregungen aus LMO in naheliegende PAO (die Gruppe der naheliegenden PAO bildet eine sogenannte Orbitaldomäne [i]). Welche Orbitale dazugehören, bestimmt man mittels des Boughton-Pulay-Kriteriums [BP93] oder einer natürlichen Populationsanalyse (NPA) [RWW85]. Die zweite Näherung, die Paarnäherung, besagt, daß Korrelationseffekte zwischen entfernten Paaren wegen des oben erwähnten schnellen Abfalls der Elektronenkorrelation vernachlässigt werden können. Dank dieser beiden Näherungen kann man zu linear skalierenden Elektronenkorrelationsmethoden gelangen [SHW99, HW96, SW01], deren Namen man durch Voranstellen des Buchstabens "L" vor den Namen der zugehörigen kanonischen Methode konstruiert (so wird zum Beispiel MP2 zu LMP2).

Aufgrund der Domänennäherung ist in lokalen Methoden der sogenannte Basissatzsuperpositionsfehler verringert [STP93, SRW98, HPW06], der bei der Berechnung der
Wechselwirkungsenergie – beispielsweise eines Dimers – mit nicht vollständigem Basissatz auftritt. Er entsteht dadurch, daß sich jedes der Monomere in der Dimerrechnungen Basisfunktionen vom jeweils anderen Monomer "ausborgt" und so die Energie
relativ zur Monomerrechnung zu tief wird, was für eine künstliche Vergrößerung der
Bindungsenergie sorgt. In kanonischen Methoden kann man hier durch Verwendung
der Counterpoise-Korrektur [BB70] gegensteuern. Dies führt aber zu einem höheren
Rechenaufwand als die Korrektur durch lokale Methoden, die dadurch entsteht, daß
Anregungen ins andere Monomer vermindert auftreten oder ganz unterbunden sind.

### 2.5.2 Dichtefitting

Die DF-Näherung ist in der Lage, den Rechenaufwand quantenchemischer Verfahren ohne merkliche Genauigkeitseinbußen zu reduzieren. Sie wurde schon früh in der Dichtefunktionaltheorie angewandt [BER73] und hielt später Einzug in die *ab-initio-*Methoden [FFK93] (mehr dazu findet sich im Übersichtsartikel [KF97]).

Beim DF werden die Einelektronendichten  $\rho_{pq}$  als Linearkombination von DF-Basisfunktionen  $\chi_A$  dargestellt:

$$\rho_{pq}(\mathbf{r}) \approx \tilde{\rho}_{pq}(\mathbf{r}) = \sum_{A}^{N_{\text{fit}}} D_A^{pq} \chi_A(\mathbf{r})$$
 (2.91)

Die Expansionskoeffizienten lassen sich gemäß Whitten [Whi73] durch Minimierung der Coulomb-Selbstwechselwirkung

$$\Delta_{pq} = \int [\rho_{pq}(\mathbf{r}_1) - \tilde{\rho}_{pq}(\mathbf{r}_1)] |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^{-1} [\rho_{pq}(\mathbf{r}_2) - \tilde{\rho}_{pq}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \qquad (2.92)$$

bestimmen, was zu folgenden Beziehungen führt:

$$(pq|rs) \approx (pq|A)[\mathbf{J}^{-1}]_{AB}(B|rs) \tag{2.93}$$

$$J_{AB} = \int \chi_A(\mathbf{r}_1)|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^{-1}\chi_B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$
 (2.94)

$$(pq|A) = \int \phi_p(\mathbf{r}_1)\phi_q(\mathbf{r}_1)|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^{-1}\chi_A(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$
 (2.95)

Wie Dunlap zeigte [DCS79], sind diese Beziehungen wegen des in Gleichung (2.92) verwendeten Wichtungsfaktors  $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^{-1}$  robust, ein Fehler in der Dichte geht also nur quadratisch in die Energie ein.

Vierindex-Zweielektronenintegrale werden gemäß den Gleichungen (2.93) – (2.95) durch Produkte von Zwei- und Dreiindexintegralen genähert. Dadurch nimmt zum einen die Skalierung der Integralberechnung von  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$  auf  $\mathcal{O}(\mathcal{N}^3)$  ab. Zum anderen lassen sich Dreiindexintegrale viel schneller als Vierelektronenintegrale berechnen, was für mittelgroße Moleküle zu einem niedrigen Vorfaktor der Methode führt.

Mit Hilfe der DF-Näherung kann man sowohl HF- und DFT-Rechnungen als auch post-HF-Rechnungen erfolgreich beschleunigen – so können zum Beispiel DF-MP2-Rechnungen zehnmal schneller als die entsprechenden MP2-Rechnungen sein. Trotz

dieses enormen Zeitgewinns ändern sich die Ergebnisse nur minimal.

Verwendung der DF-Näherung wird durch Voranstellen von "DF-" vor den Namen der jeweiligen Methode gekennzeichnet.

# Kapitel 3

# $\mathrm{DFT} ext{-}/ab ext{-}initio ext{-}\mathrm{Kopplung}$

Im diesem Kapitel wird, wie schon angekündigt, die Kopplung von sr- (short-range) DFT- mit lr- (long-range) ab-initio-Methoden vorgestellt, beginnend mit der Aufspaltung des interelektronischen Hamilton-Operators, der Herleitung eines passenden Energieausdrucks und Bemerkungen zum praktischen Einsatz dieses Energieausdrucks. Es folgt ein Abschnitt, der näher auf die Erfordernisse der DFT-Seite eingeht – die Konstruktion geeigneter Funktionale. Der letzte Abschnitt beschreibt zunächst kurz, welche Programme verfügbar sind und behandelt dann hauptsächlich Details der Implementierung.

Die Hybridmethode basiert auf einem Vorschlag von Stoll und Savin [SS85, Sav96] und wurde in letzter Zeit von verschiedenen Gruppen aufgegriffen. So existieren zum Beispiel sr-LDA/lr-HF- [TTY+04], sr-LDA/lr-MP2- [ÁGST05], sr-LDA/lr-CI- [LSWS97, PSLS02] oder sr-LDA/lr-MCSCF-Implementationen [FTJ07] Eine verallgemeinerte Aufspaltung liegt im CAM-B3LYP- [YTH04] oder im HSE03-Funktional [HSE03, HS04] vor. In der Gruppe um Savin wurden zudem umfangreiche analytische Untersuchungen durchgeführt [TSF04, TCS04, TCS05].

# 3.1 Aufspaltung der Wechselwirkung

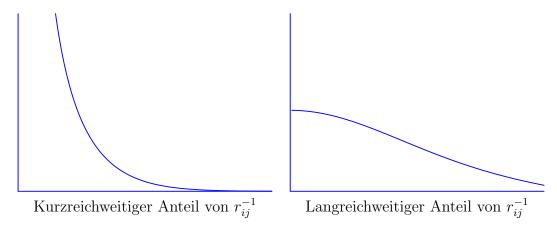
Der interelektronische Hamilton-Operator wird folgendermaßen in kurzreichweitige und langreichweitige Terme aufgespalten:

$$V_{\rm ee} = V_{\rm ee}^{lr} + V_{\rm ee}^{sr}, \tag{3.1}$$

$$V_{\text{ee}}^{sr} = \sum_{i < j} \frac{\operatorname{erfc}(\mu r_{ij})}{r_{ij}}, \tag{3.2}$$

$$V_{\text{ee}}^{lr} = \sum_{i < j} \frac{\operatorname{erf}(\mu r_{ij})}{r_{ij}}, \tag{3.3}$$

wobei  $r_{ij}$  eine Kurzschreibweise für den interelektronischen Abstand  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  ist, erf symbolisiert die Fehlerfunktion und erfc = 1-erf das Komplement derselben. Das Verhältnis von kurzreichweitigem zu langreichweitigem Anteil wird vom Kopplungsparameter  $\mu$  gesteuert. Dieser hat die Dimension einer inversen Länge und ist im folgenden immer in Bohr<sup>-1</sup> angegeben. In Abbildung 3.1 sind die Funktionen erfc $(\mu r_{ij})/r_{ij}$  und erf $(\mu r_{ij})/r_{ij}$  schematisch skizziert. Wie man dort erkennt, tritt die Singularität nur im kurzreichweitigen Term, nicht aber im langreichweitigen Term auf. Den kurzreichweitigen Anteil berechnet man deswegen mit Hilfe von DFT-Methoden, da diese nur schwach basissatzabhängig sind, den langreichweitigen mit Hilfe wellenfunktionsbasierter ab-initio-Methoden. Dadurch sollte die Basissatzabhängigkeit und die Länge der Konfigurationsentwicklung der wellenfunktionsbasierten Methoden verringert werden.



**Abbildung 3.1:** Aufspaltung des intermolekularen Hamilton-Operators  $1/r_{ij}$  in den kurzreichweitigen Anteil  $\operatorname{erfc}(\mu r_{ij})/r_{ij}$  und den langreichweitigen Anteil  $\operatorname{erf}(\mu r_{ij})/r_{ij}$ .

Mit dieser Aufteilung erhält man für  $\mu = 0$  reines DFT und für  $\mu \to \infty$  eine reine

ab-initio-Methode. Anders gesagt, handelt es sich bei  $\mu=0$  um ein fiktives KS-System nicht wechselwirkender Elektronen, bei intermediären  $\mu$  um fiktive Systeme teilweise wechselwirkender Elektronen und bei  $\mu\to\infty$  um das reale System coulombwechselwirkender Elektronen. Einen solchen stufenlosen Übergang vom nichtwechselwirkenden zum voll wechselwirkenden System kennt man auch in der Standard-DFT, es handelt sich um die sogenannte lineare adiabatische Verbindung. Dabei wird der interelektronische Hamilton-Operator durch einen Vorfaktor  $\lambda$  – der alle Werte von 0 bis 1 annehmen kann – angeschaltet. Auf diese Weise kann man mathematisch exakte Aussagen über die Beziehung zwischen nichtwechselwirkendem und voll wechselwirkendem System formulieren und die Austausch-Korrelations-Energie mit Hilfe einer kopplungskonstantengemittelten Dichte des Austausch-Korrelations-Lochs ausdrücken.

Das Besondere der hier verwendeten, allgemeinen adiabatischen Verbindung ist, daß die Wechselwirkung nicht "global", das heißt, ohne Ansehen des Ortes, sondern – physikalisch motiviert – "ortsabhängig" eingeschaltet wird. Und anders als bei der linearen adiabatischen Verbindung läuft der Kopplungsparameter, wie schon gesagt, nicht zwischen 0 und 1 sondern zwischen 0 und  $\infty$ . Den entsprechenden Energieausdruck der sr-DFT/lr-ab-initio-Methode leitet man gemäß des constrained-search-Formalismus' her [SF95, LSWS97]. Dabei beginnt man mit dem Standardausdruck für die Grundzustandsenergie  $E_0$ :

$$E_0 = \min_{\rho} \left( \min_{\Psi \to \rho} \langle \Psi | T + V_{\text{ne}} + V_{\text{ee}} | \Psi \rangle \right). \tag{3.4}$$

Subtrahiert und addiert man  $\langle \Psi | T + V_{\rm ne} + V_{\rm ee}^{lr} | \Psi \rangle$  – also den Ausdruck, der mit wellenfunktionsbasierten Methoden behandelt werden soll – so erhält man

$$E_{0} = \min_{\rho} \left( \min_{\Psi \to \rho} \langle \Psi | T + V_{\text{ne}} + V_{\text{ee}} | \Psi \rangle - \min_{\Psi \to \rho} \langle \Psi | T + V_{\text{ne}} + V_{\text{ee}}^{lr} | \Psi \rangle \right)$$

$$+ \min_{\Psi \to \rho} \langle \Psi | T + V_{\text{ne}} + V_{\text{ee}}^{lr} | \Psi \rangle \right).$$

$$(3.5)$$

In den zwei ersten Termen auf der rechten Seite der Gleichung heben sich  $\langle \Psi | V_{\rm ne} | \Psi \rangle$  und  $-\langle \Psi | V_{\rm ne} | \Psi \rangle$  gegenseitig auf, so daß vereinfacht werden kann zu

$$E_0 = \min_{\rho} \left( E_0^{sr}[\rho] + \min_{\Psi \to \rho} \langle \Psi | T + V_{\text{ne}} + V_{\text{ee}}^{lr} | \Psi \rangle \right), \tag{3.6}$$

$$E_0^{sr}[\rho] = \min_{\Psi \to \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle - \min_{\Psi \to \rho} \langle \Psi | T + V_{ee}^{lr} | \Psi \rangle, \tag{3.7}$$

wobei  $E_0^{sr}$  ein (universelles) kurzreichweitiges Energiefunktional ist, das in einen Hartree-Term  $J^{sr}$  und ein Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}^{sr}$  aufgespalten werden kann:

$$E_0^{sr}[\rho] = J^{sr}[\rho] + E_{xc}^{sr}[\rho],$$
 (3.8)

$$J^{sr}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(r_1) \frac{\operatorname{erfc}(\mu r_{12})}{r_{12}} \rho(r_2) \, dr_1 dr_2. \tag{3.9}$$

Die Gleichungen (3.7) – (3.9) definieren das Austausch-Korrelations-Dichtefunktional  $E_{\text{xc}}^{sr}$ . Es enthält die Differenz der Austausch-Korrelations-Energie zwischen voller und langreichweitiger Wechselwirkung sowie die entsprechenden Beiträge der kinetischen Energie, die daher rühren, daß sich die kinetische Energie eines wechselwirkenden Systems von der eines nichtwechselwirkenden Systems unterscheidet.

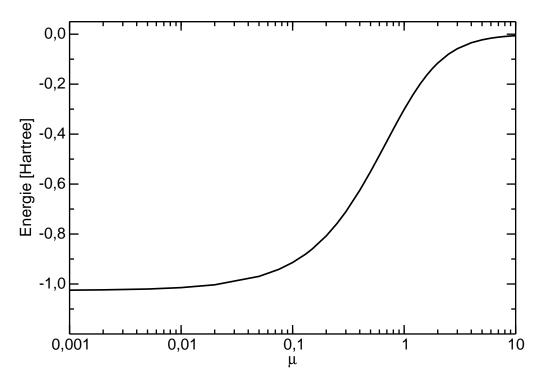
Bis zu diesem Punkt ist noch alles exakt; da das universelle Funktional aber nicht bekannt ist, muß  $E_{\rm xc}^{sr}$  durch geeignete Näherungen approximiert werden. Dieses Vorgehen entspricht genau demjenigen in der Standard-Dichtefunktionaltheorie. Dabei ist  $E_{\rm xc}^{sr} = E_{\rm x}^{sr} + E_{\rm c}^{sr}$  nicht mehr nur von der Elektronendichte  $\rho$ , sondern auch vom Kopplungsparameter  $\mu$  abhängig. Im Idealfall (des exakten Funktionals) reproduzieren die  $\mu$ -abhängigen Funktionale  $E_{\rm x}^{sr}$  und  $E_{\rm c}^{sr}$  die exakte Differenz zwischen voller Austauschund Korrelationsenergie und dem langreichweitigen Pendant, siehe die Definition von  $E_0^{sr}$  in Gleichung (3.7). In den Abbildungen 3.2 und 3.3 findet man beispielhaft die  $\mu$ -Abhängigkeit der Austausch- und Korrelationsenergie von Helium. Für  $\mu=0$  stimmen diese Funktionale mit den Standard-Dichtefunktionalen überein, aber für  $\mu>0$  ergibt sich eine andere Dichteabhängigkeit. Auf die Konstruktion entsprechender Funktionale wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

Einsetzen von Gleichung (3.8) in Gleichung (3.6) liefert

$$E_0 = \min_{\Psi} \left\{ \langle \Psi | T + V_{\text{ne}} + V_{\text{ee}}^{lr} | \Psi \rangle + J^{sr} [\rho_{\Psi}] + E_{\text{xc}}^{sr} [\rho_{\Psi}] \right\}.$$
 (3.10)

Hier ist  $\rho_{\Psi}$  die zu  $\Psi$  gehörige Einteilchendichte. Durch Variation von  $\Psi$  kann gezeigt werden, daß die "langreichweitige" Wellenfunktion  $\Psi^{lr}$  die den Ausdruck in den geschweiften Klammern auf der rechten Seite von Gleichung (3.10) minimiert, Eigenfunktion des Hamilton-Operators

$$\hat{H}^{sr\text{-KS},lr} = T + V_{\text{ne}} + V_{\text{ee}}^{lr} + V_{\text{H}}^{sr}[\rho] + V_{\text{xc}}^{sr}[\rho]$$
(3.11)

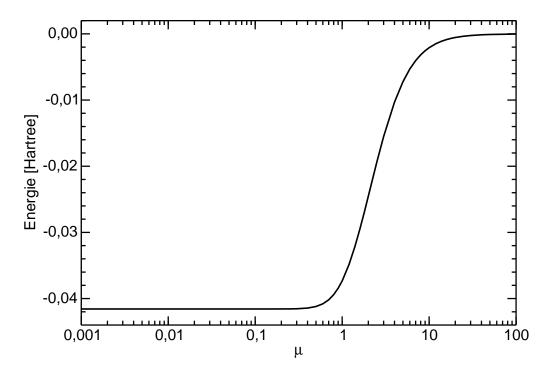


**Abbildung 3.2:** Differenz zwischen voller und langreichweitiger HF-Austauschenergie von Helium  $E_x^{sr\text{-HF}}$  (mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) als Funktion des Kopplungsparameters  $\mu$ .

sein muß. In dieser Gleichung sind  $V_{\rm H}^{sr}=\delta J^{sr}/\delta\rho$  (also das kurzreichweitige Hartree-Potential) und  $V_{\rm xc}^{sr}=\delta E_{\rm xc}^{sr}/\delta\rho$  (also das kurzreichweitige Austausch-Korrelations-Potential) dichteabhängige Einelektronenpotentiale, die den langreichweitigen Hamilton-Operator  $T+V_{\rm ne}+V_{\rm ee}^{lr}$  ergänzen.

Die Standardmethoden der ab-initio-Quantenchemie können demnach – unter Anwendung dreier Modifikationen – direkt auf dieses Problem angewandt werden: Erstens müssen alle Zweielektronenintegrale mit der langreichweitigen Wechselwirkung  $V_{\rm ee}^l$  anstatt mit der vollen Wechselwirkung  $V_{\rm ee}$  berechnet werden, zweitens müssen die zusätzlichen Einelektronenpotentiale  $(V_{\rm H}^{sr}[\rho] + V_{\rm xc}^{sr}[\rho])$  in die Berechnung von  $\Psi^{lr}$  eingehen und drittens muß die Grundzustandsenergie  $E_0$  direkt aus Gleichung (3.10) und nicht als Erwartungswert von  $\hat{H}^{sr\text{-KS},lr}$  berechnet werden. Für  $\mu=0$  wird  $\hat{H}^{sr\text{-KS},lr}$  gleich dem aus DFT bekannten KS-Operator und  $\Psi^{lr}$  gleich der KS-Determinante, Daraus erhellt, daß  $\Psi^{lr}$  keine expliziten kurzreichweitigen Austausch-Korrelations-Beiträge enthält und nur für den Grenzfall  $\mu \to \infty$  der wahren Wellenfunktion des Systems entspricht.

Für eine Korrelationsrechnung geht man in der Praxis so vor, daß zuerst eine DFT/HF-Rechnung und basierend auf dieser eine DFT/ab-initio-Korrelationsrechnung durchge-



**Abbildung 3.3:** Differenz zwischen voller und langreichweitiger CI-Korrelationsenergie von Helium  $E_c^{sr\text{-CI}}$  (mit aug-cc-pV5Z Basissatz) als Funktion des Kopplungsparameters  $\mu$ .

führt wird. Im Laufe der DFT/ab-initio-Korrelationsrechnung müßte dabei eigentlich die Dichte, die in die Berechnung von  $V_{\rm H}^{sr}$  und  $V_{\rm xc}^{sr}$  eingeht, aktualisiert werden. Da dies aber den Rechenaufwand um ein Vielfaches in die Höhe treibt, weil meist mehrere Schritte zur Konvergenz nötig sind, und da die Dichte in MP2 und CC nicht ohne weiteres zur Verfügung steht, wurde untersucht, ob der Einfluß der Dichteaktualisierung wirklich entscheidend ist. Dies scheint nicht der Fall zu sein. Beispielhaft seien hier die Kenndaten der Potentialkurve der symmetrischen Streckschwingung von Wasser angeführt. In einer PBE/CI-Rechnung bei  $\mu=0,5$  mit  $triple-\zeta$ -Basis ohne Dichteaktualisierung erhält man einen Gleichgewichtsabstand von 0,95906 Å und eine Gesamtenergie von -76,390596 Hartree. Mit Dichteaktualisierung durch Beimischen der neuen Dichte zur alten Dichte im Verhältnis 1:1 und Iterieren bis zur Konvergenz ändern sich diese Werte auf 0,95890 Å und -76,3904066 Hartree. Die Änderung der Bindungslänge beträgt also weniger als 0,02 pm, die Änderung der Gesamtenergien weniger als 0,0002 Hartree. Diese Werte sind ausreichend klein, zumal im folgenden nie Gesamtenergien, sondern nur Energiedifferenzen betrachtet werden.

Außerdem ist  $E_0$  aus Gleichung (3.10) in erster Ordnung von der Dichte in  $V_{\rm H}^{sr}$  +  $V_{\rm xc}^{sr}$  unabängig <sup>1</sup>. In den im Ergebnisteil vorgestellten Rechnungen wird folglich keine

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>H. Stoll, persönliche Mitteilung

Aktualisierung der Dichte in der post-HF-Rechnung durchgeführt.

# 3.2 Kurzreichweitige Funktionale

#### 3.2.1 LSDA

Auf der lokalen Dichtenäherung basierende, kurzreichweitige,  $\mu$ -abhängige Austausch-Korrelations-Funktionale  $E_{\rm xc} = E_{\rm x} + E_{\rm c}$  sind seit einiger Zeit verfügbar [Sav96, TSF04, PMGGB06]. Die Konstruktion dieser Funktionale basiert auf Rechnungen, in denen die Energie pro Teilchen des homogenen Elektronengas im Fall der vollen und der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung ermittelt wird. Gemäß Gleichung (3.7) definiert die Differenz zwischen beiden die gesuchte Energie pro Teilchen des kurzreichweitigen Funktionals.

Die Austauschenergie  $E_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LSDA}}$  ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$E_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LSDA}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \mu] = \frac{1}{2} \left( E_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LDA}}[2\rho_{\uparrow}, \mu] + E_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LDA}}[2\rho_{\downarrow}, \mu] \right), \tag{3.12}$$

$$E_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LDA}}[\rho, \mu] = \int \varepsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LDA}}(\rho, \mu) \rho \, d\mathbf{r}, \tag{3.13}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LDA}}(\rho, \mu) = -\left(\frac{24\rho}{\pi}\right)^{1/3} \times \left\{ \frac{3}{8} - \tilde{\mu} \left[ \sqrt{\pi} \operatorname{erf} \left( \frac{1}{2\tilde{\mu}} \right) + (2\tilde{\mu} - 4\tilde{\mu}^{3})e^{-1/(4\tilde{\mu}^{2})} - 3\tilde{\mu} + 4\tilde{\mu}^{3} \right] \right\}, \tag{3.14}$$

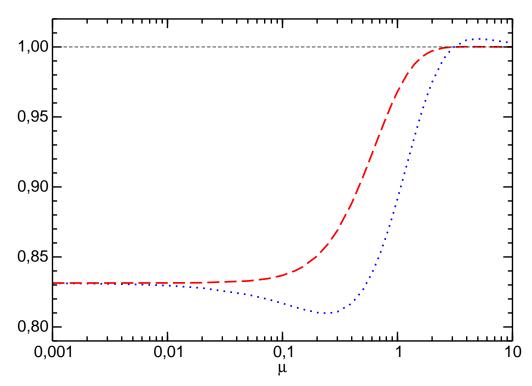
wobei  $\tilde{\mu} = \mu/(2k_F)$  und  $k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$ .

Die Korrelationsenergie  $E_{\rm c}^{\rm LSDA}$  wurde in Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen bestimmt, die genaue Form findet sich in Referenz [PMGGB06].

In Abbildung 3.4 ist gezeigt, inwieweit dieser Ansatz die nicht-lokale, kurzreichweitige Austauschenergie  $E_{\rm x}^{sr\text{-HF}}$  von Helium reproduziert. Für  $\mu=0$  ist  $E_{\rm x}^{sr\text{-HF}}$  gleich der HF-Energie  $E_{\rm x}^{\rm HF}$ , wird für wachsendes  $\mu$  kleiner und verschwindet für  $\mu\to\infty$ . Die nicht-lokale, langreichweitige Austauschenergie  $E_{\rm x}^{lr\text{-HF}}$  verhält sich wegen  $E_{\rm x}^{\rm HF}=E_{\rm x}^{sr\text{-HF}}+E_{\rm x}^{lr\text{-HF}}$  genau umgekehrt. Im Idealfall sollte das Verhältnis der kurzreichweitigen LDA-Austauschenergie zur Referenzenergie,  $E_{\rm x}^{sr\text{-LDA}}/E_{\rm x}^{sr\text{-HF}}$  (gepunktete Linie), für alle  $\mu$  1 sein. Da aber Standard-LDA die volle HF-Austauschenergie von He um

16% unterschätzt, startet die Kurve bei  $\mu=0$  mit 0,84. Die Qualität der Näherung bleibt jedoch nicht für alle  $\mu$  auf diesem Niveau, sondern verbessert sich allmählich auf 1, wobei für  $\mu \geq 2$  eine Abweichung von weniger als 1 % erreicht ist. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen anderer Gruppen [GAP96, TCS04] gut überein: es wurde gezeigt, daß LDA-Austausch im Limit  $\mu \to \infty$  exakt wird.

Darüber hinaus wird  $E_{\rm x}^{sr\text{-LDA}}$  in unserem sr-DFT/lr-ab-initio-Ansatz mit exaktem, langreichweitigem Austausch  $E_{\rm x}^{lr\text{-HF}}$  gekoppelt, was zu einer weiteren Verbesserung der Austauschenergie führt. Das Verhältnis  $(E_{\rm x}^{sr\text{-LDA}} + E_{\rm x}^{lr\text{-HF}})/E_{\rm x}^{\rm HF}$  beginnt bei  $\mu = 0$  zwar auch beim Standard-LDA-Wert für He von 0,84 (gestrichelte Linie), nähert sich dem richtigen Wert von 1 aber noch schneller an als  $E_{\rm x}^{sr\text{-LDA}}/E_{\rm x}^{sr\text{-HF}}$ : bereits ab  $\mu \geq 1$  wird die Abweichung kleiner als 1 %.



**Abbildung 3.4:** Austauschenergie von Helium (mit aug-cc-pV5Z Basissatz) als Funktion des Kopplungsparameters  $\mu$ : Verhältnis der kurzreichweitigen LDA-Austauschenergie  $E_{\rm x}^{sr\text{-LDA}}$  zur kurzreichweitigen HF-Austauschenergie (gepunktet) und Verhältnis der gemischten sr-LDA/lr-HF-Austauschenergie  $E_{\rm x}^{sr\text{-LDA}} + E_{\rm x}^{lr\text{-HF}}$  zur vollen HF-Austauschenergie  $E_{\rm x}^{HF}$  (gestrichelt).

Abbildung 3.5 zeigt die Güte der LDA-Näherung für die Differenz zwischen voller und langreichweitiger Korrelationsenergie von Helium  $E_{\rm c}^{sr\text{-CI}}$ , die man als Differenz zwischen der CI-Energie bei voller Wechselwirkung  $E_{\rm c}^{\rm CI}$  und derjenigen bei langreichweitiger Wechselwirkung  $E_{\rm c}^{lr\text{-CI}}$  erhält. Für  $\mu=0$  (wo die langreichweitige Wechselwir-

kung verschwindet) ist sie gleich  $E_c^{\rm CI}$ , für  $\mu \to \infty$  (wo die komplette Wechselwirkung im langreichweitigen Teil steckt) wird sie Null. Im Idealfall sollte das Funktional  $E_c^{\rm CI}$  reproduzieren, und zwar für alle  $\mu$ . Das bedeutet, daß das Verhältnis  $E_c^{sr\text{-LDA}}/E_c^{sr\text{-CI}}$  (gepunktete Linie) überall nahe 1 sein sollte. Da das gewöhnliche LDA-Funktional die exakte Korrelation von Helium aber bekanntlich ungefähr um den Faktor 3 überschätzt, zeigt das kurzreichweitige Funktional für  $\mu=0$  dasselbe Verhalten. Ebenso wie beim Austauschfunktional beobachtet man jedoch für  $\mu>0$  eine deutliche Verbesserung:  $E_c^{sr\text{-LDA}}/E_c^{sr\text{-CI}}$  (gestrichelte Linie) erreicht einen Wert von  $1\pm0.05$  für  $\mu\geq 2$  und strebt für  $\mu\to\infty$  richtigerweise gegen 1.

Diese Verbesserung des kurzreichweitigen Funktionals wirkt sich auch auf die Korrelationsenergie in der sr-LDA/lr-ab-initio-Näherung aus. Ihr Verhältnis zu  $E_{\rm c}^{\rm CI}$  weicht schon für  $\mu > 1.5$  nicht mehr als 10 % vom exakten Wert 1 ab.

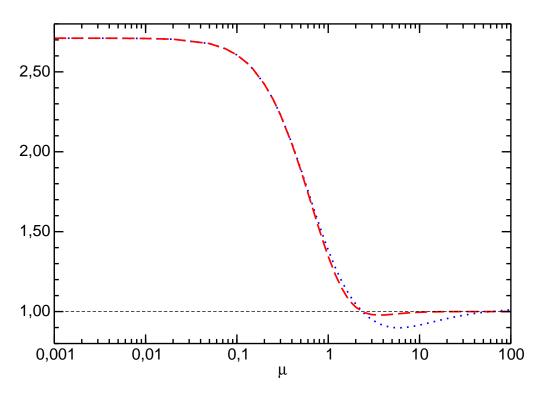


Abbildung 3.5: Korrelationsenergie von Helium (mit aug-cc-pV5Z Basissatz) als Funktion des Kopplungsparameters  $\mu$ : Verhältnis der kurzreichweitigen LDA-Korrelationsenergie  $E_{\rm c}^{sr\text{-}{\rm LDA}}$  zur kurzreichweitigen CI-Korrelationsenergie (gepunktet) und Verhältnis der gemischten  $sr\text{-}{\rm LDA}/lr\text{-}{\rm CI}\text{-}{\rm Korrelationsenergie}$   $E_{\rm c}^{sr\text{-}{\rm LDA}} + E_{\rm c}^{lr\text{-}{\rm CI}}$  zur vollen CI-Korrelationsenergie  $E_{\rm c}^{c}$  (gestrichelt).

#### 3.2.2 PBE

In der Literatur findet man verschiedene Strategien zur Konstruktion eines gradientenkorrigierten Austauschfunktionals [HS04, TTY+04, TCS05]. In der vorliegenden Arbeit wird unter Zuhilfenahme von Ergebnissen aus Ref. [TCS05] ein PBE-artiges Funktional konstruiert.

Im kurzreichweitigen Austauschfunktional sollten eigentlich sowohl  $\varepsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LDA}}(\rho)$  als auch die Konstanten  $\kappa$  und b in  $F_x$  aus Gleichung (2.80)  $\mu$ -abhängig werden, das heißt  $\varepsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LDA}}(\rho) \to \varepsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{LDA}}(\mu,\rho)$ ,  $\kappa \to \kappa(\mu)$  und  $b \to b(\mu)$ . Allerdings erwies sich  $E_{\mathbf{x}}^{\mathrm{PBE}}$  in Testrechnungen als ziemlich stabil gegenüber Änderungen von  $\kappa(\mu)$ , weswegen der Wert von  $\kappa$  direkt aus dem PBE-Funktional übernommen wurde. Für den Gradientenkoeffizienten  $b(\mu)$  in der Entwicklung  $F_x = 1 + bs^2 + \ldots$ , hatten Toulouse et al. [TCS05] eine Funktion  $b^T(\tilde{\mu})$  ( $\tilde{\mu} = \mu/(2k_F)$ ) bestimmt:

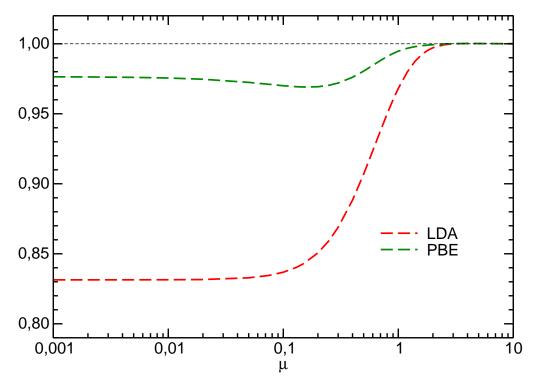
$$b^{\mathrm{T}}(\tilde{\mu}) = \frac{-c_1 + c_2 e^{1/(4\tilde{\mu}^2)}}{c_3 + 54c_4 e^{1/(4\tilde{\mu}^2)}},$$
(3.15)

wobei  $c_1 = 1 + 22\tilde{\mu}^2 + 144\tilde{\mu}^4$ ,  $c_2 = 2\tilde{\mu}^2(-7 + 72\tilde{\mu}^2)$ ,  $c_3 = -864\tilde{\mu}^4(-1 + 2\tilde{\mu}^2)$  und  $c_4 = \tilde{\mu}^2 \{-3 - 24\tilde{\mu}^2 + 32\tilde{\mu}^4 + 8\tilde{\mu}\sqrt{\pi}\mathrm{erf}[1/(2\tilde{\mu})]\}$ . Diese Funktion war durch eine Entwicklung zweiter Ordnung des kurzreichweitigen Austauschlochs nach dem Dichtegradienten analytisch berechnet worden. Sie geht jedoch für  $\mu = 0$  nicht in den ursprünglichen Wert  $b^{\mathrm{PBE}}$  des PBE-Funktionals über, weil  $b^{\mathrm{PBE}}$  nicht aus der Gradientenentwicklung der Austauschenergie hervorgeht, sondern mit der Gradientenentwicklung der Korrelationsenergie verknüpft ist. Um für  $\mu = 0$  Kompatibilität mit dem Original-PBE-Funktional zu erreichen, wurde  $b^{\mathrm{T}}(\tilde{\mu})$  mit einem Skalierungsfaktor  $b^{\mathrm{PBE}}/b^{\mathrm{T}}(0)$  multipliziert. Testrechnungen zeigten außerdem, daß die Gradientenkorrektur für große  $\mu$  die Ergebnisse von LDA-Rechnungen nicht verbessert. Deswegen wurde eine Abschneidefunktion eingeführt, welche die Abdämpfung von  $b^{\mathrm{T}}(\tilde{\mu})$  für  $\mu \to \infty$ verstärkt. Die Abschneidefunktion wurde an den kurzreichweitigen Anteil der nichtlokalen HF-Austauschenergie  $E_{\rm x}^{sr{\rm \cdot HF}}$  von Helium (eines der einfachsten Systeme mit inhomogener Dichte) angepaßt. Zu diesem Zweck wurde  $E_{\rm x}^{sr\text{-HF}}$  von Helium mit dem aug-cc-pVQZ Basissatz [WD94] punktweise berechnet. Es stellte sich heraus, daß sich Gauß-Funktionen gut als Abschneidefunktionen eignen. Damit wird

$$b(\mu) = \frac{b^{\text{PBE}}}{b^{\text{T}}(0)} b^{\text{T}}(\tilde{\mu}) e^{-\alpha_{\text{x}}\tilde{\mu}^{2}}.$$
 (3.16)

Durch Minimierung des Integrals  $\int_0^{10} |E_{\rm x}^{sr\text{-PBE}} - E_{\rm x}^{sr\text{-HF}}| d\mu$  bestimmte man für  $\alpha_{\rm x}$  einen Wert von 19,0. Dabei wurde  $E_{\rm x}^{sr\text{-PBE}}$  für eine durch HF-Orbitale erzeugte Dichte berechnet.

In Abbildung 3.6 ist für Helium die  $\mu$ -Abhängigkeit der kurzreichweitigen LDA- und PBE-Austauschfunktionale gezeigt. Aufgetragen ist das Verhältnis von  $E_{\rm x}^{sr\text{-DFT}} + E_{\rm x}^{lr\text{-HF}}$  zur vollen HF-Austauschenergie mit aug-cc-pV5Z Basis, das im Idealfall für alle  $\mu$  Eins sein müßte. Das LDA-Funktional startet mit einem Fehler von 17 %, das PBE-Funktional hingegen nur mit einem Fehler von 2 %, der bis  $\mu=0,2$  fast konstant bleibt und dann abnimmt. Diese Beinahe-Konstanz tritt natürlich deswegen auf, weil das kurzreichweitige PBE-Funktional an der kurzreichweitigen HF-Austauschenergie  $E_{\rm x}^{sr\text{-HF}}$  von Helium justiert wurde. Weitere Rechnungen ergaben jedoch, daß auch die Austauschenergie anderer Systeme gut beschrieben wird. So weicht zum Beispiel die Austauschenergie des Neonatoms in PBE/HF-Rechnungen mit aug-cc-pVQZ-Basis für alle  $\mu$  weniger als 1 % vom korrekten HF-Referenzwert ab.



**Abbildung 3.6:** Austauschenergie von Helium (mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) als Funktion des Kopplungsparameters  $\mu$ : Verhältnis der gemischten sr-DFT/lr-HF-Austauschenergie (DFT = LDA, PBE)  $E_{\rm x}^{sr\text{-DFT}} + E_{\rm x}^{lr\text{-HF}}$  zur vollen HF-Austauschenergie  $E_{\rm x}^{\rm HF}$ .

Vor Beginn dieser Arbeit schienen nur zwei Publikationen zu existieren, welche kurzreichweitige, über LDA hinausgehende Korrelation behandeln [TCS04, TCS05]. In letzterer Publikation ist ein GGA-Funktional vom PBE-Typ angegeben. Dieses geht aber für  $\mu=0$  nicht in das Original-PBE-Funktional [PBE96] über und soll deswegen hier nicht näher betrachtet werden.

Im kurzreichweitigen Korrelationsfunktional sollten sowohl  $\varepsilon_{\rm c}^{\rm LDA}(\rho)$  als auch  $\beta$  und  $\gamma$ in H aus Gleichung (2.82)  $\mu$ -abhängig werden, also  $\varepsilon_{\rm c}^{\rm LDA}(\rho) \to \varepsilon_{\rm c}^{\rm LDA}(\mu,\rho), \, \beta \to \beta(\mu)$ und  $\gamma \to \gamma(\mu)$ . In Referenz [TCS05] war schon gezeigt worden, daß das kurzreichweitige Funktional relativ unempfindlich gegenüber Änderungen von  $\gamma$  ist und  $\gamma(\mu)$ daher über alle  $\mu$  konstant gehalten werden kann. Deswegen wird hier  $\gamma = \gamma^{\text{PBE}}$  gewählt. Für  $\beta(\mu)$ , den Gradientenkoeffizienten in der Entwicklung  $H = \beta t^2 + \dots$ , wurde zunächst versucht, die Rechnung von Ma und Brueckner [MB68] für die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung zu wiederholen. Die Rechnung aus Referenz [MB68] ist korrekt bis zur zweiten Ordnung in  $e^2$ . Weil jedoch in der langreichweitigen Wechselwirkung die Singularität des Coulomb-Operators nicht mehr vorhanden ist, verschwindet der Beitrag zu  $\beta$  in  $\mathcal{O}(e^2)$ , siehe auch Referenz [KT89]. Dies würde bedeuten, daß  $\beta$  für das kurzreichweitige Funktional unabhängig von  $\mu$  wäre. Leider ist diese Näherung nicht optimal, wenn man sie zum Beispiel bei der Berechnung der Korrelationsenergie des Heliumatoms anwendet. Die Differenz aus voller und langreichweitiger Korrelationsenergie von Helium in Abhängigkeit von  $\mu$  wurde in FCI-Rechnungen mit aug-cc-pV5Z-Basis [WD94] bestimmt. Um eine passende Annäherung an diese Kurve zu erreichen, muß für  $\mu \to \infty$  die Funktion  $\beta(\mu)$  gegen Null gehen. Das bedeutet, daß die kurzreichweitige LDA-Näherung für  $\mu \to \infty$  sehr genau ist, was mit den analytischen Ergebnissen aus Referenz [TCS04] übereinstimmt, die besagen, daß das sehr kurzreichweitige LDA-Funktional asymptotisch exakt ist. Genau wie für den Austausch muß also eine Funktion gefunden werden, die eine Interpolation zwischen den Limits des Standard-PBE-Funktionals bei  $\mu=0$  und Null bei  $\mu\to\infty$  darstellt. In diesem Fall stellt sich jedoch heraus, daß eine simple Gauß-Funktion ungeeignet als Abschneidefunktion ist, da die kurzreichweitige Korrelationsenergie von Helium für intermediäre  $\mu$ -Werte nur unbefriedigend wiedergegeben wird; statt dessen führt eine Parametrisierung gemäß

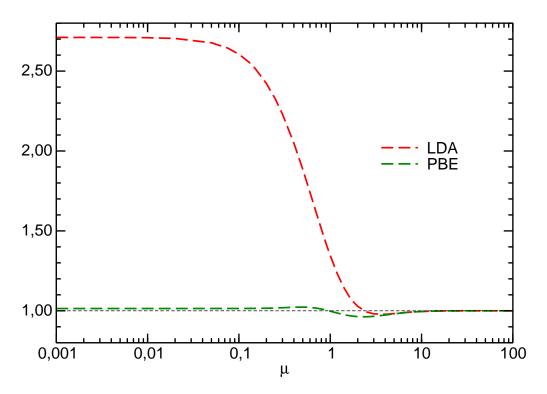
$$\beta(\mu) = \beta^{\text{PBE}} \left( \frac{\varepsilon_{\text{c}}^{\text{LDA}}(\mu, \rho)}{\varepsilon_{\text{c}}^{\text{LDA}}(0, \rho)} \right)^{\alpha_{\text{c}}}, \tag{3.17}$$

zu deutlich besseren Resultaten. Durch Minimierung des Integrals  $\int_0^{10} |E_c^{sr\text{-PBE}} - E_c^{sr\text{-CI}}| d\mu$  wurde ein optimaler Wert von  $\mu = 2,78$  bestimmt.

Nun liegen also PBE-artige Austausch- und Korrelationsfunktionale zur Anwendung

in sr-DFT/lr-ab-initio-Rechnungen vor, die auf Daten des homogenen Elektronengases und des Heliumatoms (mit  $\mu$ -abhängiger interelektronischer Wechselwirkung) beruhen. Sie enthalten zwei Parameter, nämlich  $\alpha_{\rm x}$  und  $\alpha_{\rm c}$ , die das Abklingen der Gradientenkoeffizienten von Austausch und Korrelation für große  $\mu$  modellieren.

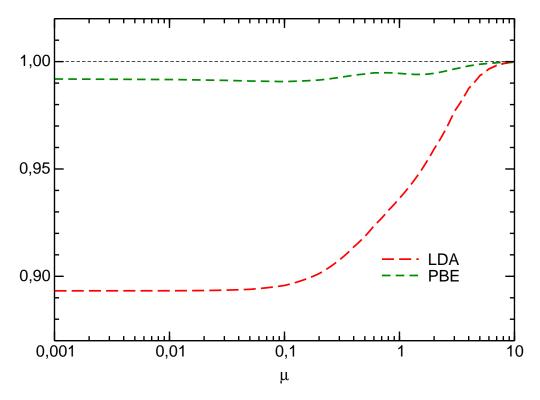
In Abbildung 3.7 ist das kurzreichweitige LDA-Korrelationsfunktional mit dem eben vorgestellten kurzreichweitigen PBE-Korrelationsfunktional verglichen. Es wird überprüft, inwieweit beide Funktionale imstande sind, die langreichweitige CI-Korrelationsenergie von Helium wiederzugeben. Wie beim Austausch ergibt sich eine enorme Verbesserung gegenüber LDA, selbstverständlich auch aufgrund der Tatsache, daß das Funktional an der Korrelationsenergie von Helium justiert wurde; die Korrelationsenergie mit der Hybridmethode weicht nie mehr als 4 % für alle Werte von  $\mu$  ab. Selbst für Systeme, an denen nicht gefittet wurde, findet man moderate Abweichungen. So ergeben zum Beispiel PBE/CCSD(T)-Rechnungen am Neonatom mit aug-cc-pVQZ-Basis (plus etlichen Basisfunktionen mit großen Exponenten zur Beschreibung der Rumpfkorrelation) Abweichungen von weniger als 8 % bei allen  $\mu$ -Werten.



**Abbildung 3.7:** Korrelationsenergie von Helium (mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) als Funktion des Kopplungsparameters  $\mu$ : Verhältnis der gemischten sr-DFT/lr-CI-Korrelationsenergie (DFT = LDA, PBE)  $E_{\rm c}^{sr$ -DFT} +  $E_{\rm c}^{lr}$ -CI zur vollen CI-Korrelationsenergie  $E_{\rm c}^{\rm CI}$ .

Das spinunpolarisierte Austauschfunktional läßt sich unter Verwendung der Spinska-

lierungsrelation (2.72) direkt in das entsprechende Spindichtefunktional überführen. In Abbildung 3.8 sieht man, wie gut es zur Beschreibung der Austauschenergie des  $^4S$ -Grundzustandes von N geeignet ist: die Abweichung beträgt für alle  $\mu$  weniger als 1 %.



**Abbildung 3.8:** Austauschenergie von Stickstoff (mit aug-cc-pVQZ-Basissatz) als Funktion des Kopplungsparameters  $\mu$ : Verhältnis der gemischten sr-DFT/lr-HF-Austauschenergie (DFT = LDA, PBE)  $E_{\rm x}^{sr\text{-DFT}} + E_{\rm x}^{lr\text{-HF}}$  zur vollen HF-Austauschenergie  $E_{\rm x}^{\rm HF}$ .

Die Konstruktion des spinpolarisierten Korrelationsfunktionals ist theoretisch etwas anspruchsvoller, weil die Korrelationsenergie zweier Spinsysteme unterschiedlichen Spins aufgrund der gegenseitigen Wechselwirkung nichtadditiv ist. Die Abhängigkeit von der Spinpolarisation  $\zeta = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})/\rho$  muß sowohl im LDA-Funktional als auch in der Gradientenkorrektur berücksichtigt werden, das heißt  $\varepsilon_c^{\text{LDA}}(\mu, \rho) \rightarrow \varepsilon_c^{\text{LDA}}(\mu, \rho, \zeta)$ ,  $H(\mu, \rho, t) \rightarrow H(\mu, \rho, \zeta, t)$ . Das LDA-Funktional wurde aus Referenz [PMGGB06] übernommen. Die Gradientenkorrektur ist entsprechend Referenz [PBE96] aufgebaut; dort wurde ein Spinskalierungsfaktor  $\phi(\zeta) = [(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}]/2$  ein-

geführt, so daß das spinpolarisierte Korrelationsfunktional folgende Form annimmt:

$$E_{\rm c}^{sr}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho] = \int d^3r \, \rho \left[ \varepsilon_{\rm c}^{\rm LDA}(\mu, \rho, \zeta) + H(\mu, \rho, \zeta, t) \right], \tag{3.18}$$

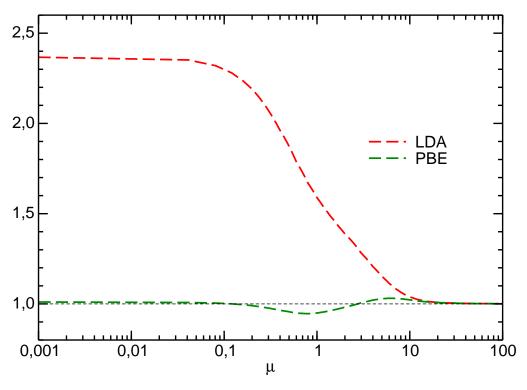
$$H(\mu, \rho, \zeta, t) = \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta(\mu)t^2}{\gamma} \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \right\}, \tag{3.19}$$

$$\beta(\mu) = \beta^{\text{PBE}} \left( \frac{\varepsilon_c^{\text{LDA}}(\mu, \rho, \zeta)}{\varepsilon_c^{\text{LDA}}(0, \rho, \zeta)} \right)^{\alpha_c}, \tag{3.20}$$

$$A = \frac{\beta(\mu)}{\gamma(\exp(-\varepsilon_c^{\text{LDA}}(\mu, \rho, \zeta)/(\gamma\phi^3)) - 1)},$$
(3.21)

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2\phi k_s \rho}. (3.22)$$

Wendet man das spinpolarisierte PBE-Korrelationsfunktional auf den <sup>4</sup>S-Grundzustand von N an, so findet man mit einem maximalen Fehler von unter 6 % eine erhebliche Verbesserung gegenüber LDA, wie auch in Abbildung 3.9 demonstriert wird.



**Abbildung 3.9:** Korrelationsenergie von Stickstoff (unkontrahierter aug-cc-pVQZ-Basissatz mit zusätzlichen Funktionen zur Beschreibung der Rumpfkorrelation) als Funktion des Kopplungsparameters  $\mu$ : Verhältnis der gemischten sr-DFT/lr-CCSD(T)-Korrelationsenergie (DFT = LDA, PBE)  $E_{\rm c}^{sr\text{-DFT}} + E_{\rm c}^{lr\text{-CCSD}(T)}$  zur vollen CCSD(T)-Korrelationsenergie  $E_{\rm c}^{\rm CCSD(T)}$ .

#### 3.2.3 TPSS

Wie in Abschnitt 2.4.3 schon angeklungen ist, bildet das Standard-PBE-Funktional die Basis für das Standard-TPSS-Funktional. Daher bot sich an, bei der Konstruktion eines kurzreichweitigen meta-GGA-Funktionals vom TPSS-Typ das eben vorgestellte kurzreichweitige GGA-Funktional vom PBE-Typ als Ausgangspunkt zu verwenden. Es wäre wünschenswert, daß das kurzreichweitige TPSS-Funktional für  $\mu=0$  in das gewöhnliche TPSS-Funktional und für  $\mu\to\infty$  in das kurzreichweitige LDA-Funktional übergeht. Alle diese Bedingungen werden von folgendem Ansatz für  $\varepsilon_{\rm x}^{\rm TPSS}$  und  $\varepsilon_{\rm c}^{\rm TPSS}$  erfüllt:

$$\varepsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{TPSS}}(\mu, \rho) = \varepsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{PBE}}(\mu, \rho) + \left[\varepsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{TPSS}}(0, \rho) - \varepsilon_{\mathbf{x}}^{\mathrm{PBE}}(0, \rho)\right] \cdot e^{-\eta_{\mathbf{x}}\tilde{\mu}},\tag{3.23}$$

$$\varepsilon_{\rm c}^{\rm TPSS}(\mu,\rho) = \varepsilon_{\rm c}^{\rm PBE}(\mu,\rho) + \left[\varepsilon_{\rm c}^{\rm TPSS}(0,\rho) - \varepsilon_{\rm c}^{\rm PBE}(0,\rho)\right] \cdot e^{-\eta_{\rm c}\tilde{\mu}}.$$
 (3.24)

Der Übergang zwischen den Grenzfällen  $\mu=0$  und  $\mu\to\infty$  wird für beide Funktionale mit Hilfe einer von  $\tilde{\mu}$  abhängigen Exponentialfunktion gesteuert, welche zwei zunächst unbekannte Parameter  $\eta_{\rm x}$  und  $\eta_{\rm c}$  enthält. Sie sollten im besten Fall mit Hilfe solcher physikalischer Randbedingungen bestimmt werden, die auch schon im Standard-TPSS-Funktional zum Tragen kommen. Man wählt als erste Randbedingung, daß die Korrelationsenergie des Einteilchensystems H Null sein soll und als zweite, daß sich für H die unphysikalische Hartree-Energie (klassische Coulomb-Wechselwirkung) und die Summe aus Austausch- und Korrelationsenergie gerade gegenseitig aufheben. Um die erste Bedingung über einen weiten Bereich von  $\mu$  so gut wie möglich zu realisieren, wird in Rechnungen mit aug-cc-pVQZ-Basis am Wasserstoffatom das Integral  $\int_0^{10} |E_{\rm c}^{sr\text{-TPSS}}| \, d\mu$  minimiert, was zu  $\eta_{\rm c}=2,9$  führt. Analog minimiert man zur Erfüllung der zweiten Bedingung das Integral  $\int_0^{10} |E_{\rm xc}^{sr\text{-TPSS}}-E_{\rm x}^{sr\text{-HF}}| \, d\mu$  und findet als Optimum  $\eta_{\rm x}=15$ .

Wie zu erwarten, beschreibt das entstehende TPSS-Funktional die Austausch-Korrelations-Energie des Wasserstoffatoms (die in Wirklichkeit natürlich nur aus der HF-Austauschenergie besteht) ziemlich gut – für die meisten  $\mu$  besser als das PBE-Funktional, siehe Abbildung 3.10.

Abbildung 3.11 zeigt aber, daß das TPSS-Funktional zum Beispiel auch für das Heliumatom – an dem es nicht justiert wurde – im Vergleich zum PBE-Funktional eine Verbesserung erzielt.

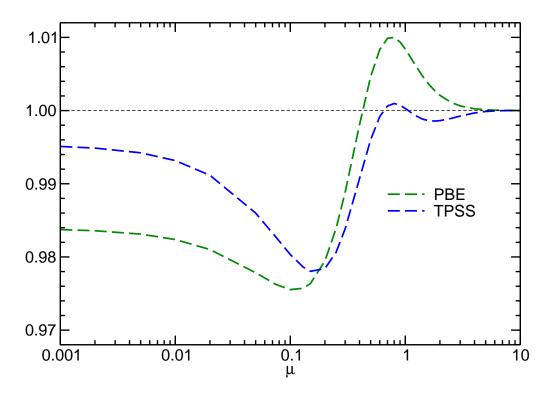


Abbildung 3.10: Austausch-Korrelations-Energie von Wasserstoff (mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) als Funktion des Kopplungsparameters  $\mu$ : Verhältnis der gemischten sr-DFT/lrab-initio-Austausch-Korrelations-Energie (DFT = PBE, TPSS)  $E_{xc}^{sr\text{-DFT}} + E_{x}^{lr\text{-HF}}$  zur vollen HF-Austauschenergie  $E_{\rm x}^{\rm HF}$ .

#### Implementierung 3.3

#### 3.3.1 Zweielektronenintegrale

Das Zweielektronenintegral primitiver s-Gauß-Funktionen für die modifizierte Wechselwirkung ist gegeben durch

$$(AB|CD) = \iint \chi_A(\mathbf{r}_1)\chi_B(\mathbf{r}_1) \frac{\operatorname{erf}(\mu|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_C(\mathbf{r}_2)\chi_D(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$
(3.25)

$$\chi_{A}(\mathbf{r}) = e^{-\alpha_{A}|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A}|^{2}}, \qquad (3.26)$$

$$\chi_{B}(\mathbf{r}) = e^{-\alpha_{B}|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{B}|^{2}}, \qquad (3.27)$$

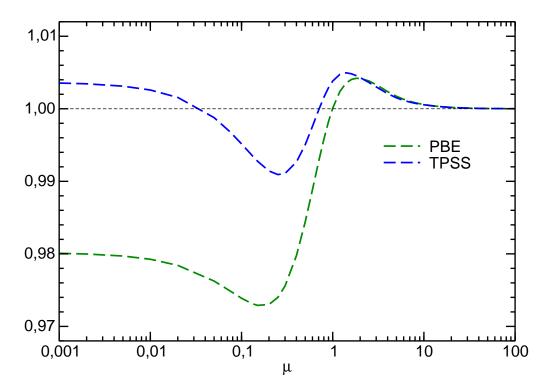
$$\chi_{C}(\mathbf{r}) = e^{-\alpha_{C}|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{C}|^{2}}, \qquad (3.28)$$

$$\chi_{D}(\mathbf{r}) = e^{-\alpha_{D}|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{D}|^{2}}. \qquad (3.29)$$

$$\chi_B(\mathbf{r}) = e^{-\alpha_B |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|^2},\tag{3.27}$$

$$\chi_C(\mathbf{r}) = e^{-\alpha_C |\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|^2},\tag{3.28}$$

$$\chi_D(\mathbf{r}) = e^{-\alpha_D|\mathbf{r} - \mathbf{R}_D|^2}. (3.29)$$



**Abbildung 3.11:** Austausch-Korrelations-Energie von Helium (mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) als Funktion des Kopplungsparameters  $\mu$ : Verhältnis der gemischten sr-DFT/lr-ab-initio-Austausch-Korrelations-Energie (DFT = PBE, TPSS)  $E_{\rm xc}^{sr$ -DFT} +  $E_{\rm x}^{lr}$ -HF +  $E_{\rm c}^{lr}$ -CI zur vollen Austausch-Korrelations-Energie  $E_{\rm x}^{\rm HF}$  +  $E_{\rm c}^{\rm CI}$ .

Unter Verwendung der Gaußschen Produktregel

$$e^{-\alpha_A|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2}e^{-\alpha_B|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|^2} = K_{AB} \cdot e^{-\alpha_P|\mathbf{r}-\mathbf{R}_P|^2}, \tag{3.30}$$

$$K_{AB} = e^{-\frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_A + \alpha_B} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2}, \tag{3.31}$$

$$\alpha_P = \alpha_A + \alpha_B, \tag{3.32}$$

$$\mathbf{R}_{P} = \frac{\alpha_{A}\mathbf{R}_{A} + \alpha_{B}\mathbf{R}_{B}}{\alpha_{A} + \alpha_{B}} \tag{3.33}$$

und der dreidimensionalen Fouriertransformierten

$$\mathcal{F}\left[\frac{\text{erf}(\mu r)}{r}\right](\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\mu^2}},\tag{3.34}$$

$$\mathcal{F}\left[e^{-\alpha \mathbf{r}^2}\right](\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\alpha)^{3/2}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}},\tag{3.35}$$

$$\mathcal{F}\left[\delta(\mathbf{r})\right](\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \tag{3.36}$$

läßt es sich umformen zu

$$(AB|CD) = K_{AB}K_{CD}\frac{\pi^3}{(\alpha_P\alpha_Q)^{3/2}} \frac{\operatorname{erf}\left(|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q|/\sqrt{\frac{1}{\alpha_P} + \frac{1}{\alpha_Q} + \frac{1}{\mu^2}}\right)}{|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q|},$$
(3.37)

wobei  $K_{CD}$ ,  $\alpha_Q$  und  $\mathbf{R}_Q$  analog zu  $K_{AB}$ ,  $\alpha_P$  und  $\mathbf{R}_P$  definiert sind.

Daraus kann man ablesen, daß die langreichweitigen Zweielektronenintegrale, die für eine Hybridrechnung benötigt werden, durch die Ersetzung  $1/\alpha_P + 1/\alpha_Q \rightarrow 1/\alpha_P + 1/\alpha_Q + 1/\mu^2$  zugänglich sind. Entsprechend modifizierte Integralroutinen waren zu Beginn der Arbeit schon in Molpro [WK08] vorhanden, aber nicht flächendeckend. So mußten bei der Implementation des Dichtefittings weitere Programmteile in ähnlicher Weise geändert werden.

#### 3.3.2 Programmaufbau

Auf der kurzreichweitigen DFT-Seite sind geschlossen- und offenschalige LDA-, PBEund TPSS-Funktionale mit exaktem oder DFT-Austausch verfügbar. Auf der *ab-initio*-Seite findet man geschlossenschaliges CI (mit Dichteaktualisierung *via* Input) und MP2. Die CCSD und CCSD(T) sind geschlossen- und offenschalig verfügbar. Bei den CC-Methoden besteht darüber hinaus die Möglichkeit, mittels des MRCC-Programms von Mihály Kállay CCSDT, CCSDTQ, ... aufzurufen.

Die genannten *ab-initio*-Methoden sind auch in ihrer lokalen Variante vorhanden. Bei DFT/HF und den lokalen Korrelationsmethoden steht Dichtefitting zur Verfügung, auch die Möglichkeit zu integraldirekten Berechnungen besteht.

#### DFT/HF

DFT/HF war zu Beginn der Arbeit schon in Molpro implementiert. Es wird auch manchmal als rangehybrid bezeichnet. Im Gegensatz zu Korrelationsrechnungen wird in DFT/HF eine Aktualisierung der Dichte standardmäßig durchgeführt, dadurch handelt es sich um selbstkonsistente Rechnungen. An diesem Programm wurden keine wesentlichen Änderungen vorgenommen, weshalb es hier nicht eingehender besprochen werden soll.

#### DFT/CI

In Korrelationsrechnungen werden Rumpf- und Valenz-Fock-Matrix getrennt behandelt. Die Valenz-Fock-Matrix beschreibt die Elektronen, die korreliert werden – bei Hybridmethoden mit langreichweitiger Wechselwirkung. Im Fall von DFT/CI erweist es sich als zweckmäßig, die Modifikationen an der Rumpf-Fock-Matrix anzubringen und gegebenenfalls passende Energiekorrekturen zu addieren. Insgesamt müssen Rumpf-Rumpf-, Rumpf-Valenz- und Valenz-Valenz-Wechselwirkungen abgedeckt werden, und zwar jeweils kurz- und langreichweitige Coulomb-, Austausch- und teilweise Korrelationswechselwirkung (im Rumpf ist keine langreichweitige Korrelation). Es wurden zwei Varianten implementiert: eine mit exaktem kurzreichweitigem HF-Austausch, die andere (die wichtigere) mit kurzreichweitigem DFT-Austausch. Beide werden im folgenden erläutert.

Für den ersten Fall stellt die Subroutine cidft.f den vollen (kurz- und langreichweitigen) Coulomb- und Austauschanteil der Rumpf-Fock-Matrix zur Verfügung. Der Erwartungswert der Valenzwellenfunktion mit diesem Fock-Operator, der in Standard-CI zur Energieberechnung gebildet wird, liefert während des Durchlaufs durch die CI-Routine die gesamte Rumpf-Valenz-Wechselwirkung (außer DFT-Korrelation). Die entsprechenden Rumpf-Rumpf-Energiebeiträge werden in cidft.f gebildet und zur Rumpfenergie addiert. Weiterhin müssen noch kurzreichweitiger Coulomb- und Austauschanteil der Valenz-Fock-Matrix bereitgestellt werden (da dieser Anteil durch Verwendung der langreichweitigen Integrale in der ab-initio-Rechnung fehlt). Das Problem dabei ist, daß die Valenzwellenfunktion nicht "weiß", daß es sich bei diesem Anteil um eine Fock-Matrix ihrer selbst handelt, so daß sie den Faktor  $\frac{1}{2}$  "vergißt". Die Routine cidft.f muß also den entsprechenden Energiebeitrag vorsorglich von der Rumpfenergie subtrahieren. Natürlich darf nicht vergessen werden, den 1-Elektronen-Anteil der Fock-Matrix zur Rumpf-Fockmatrix hinzuzufügen. Der Erwartungswert dieses Anteils mit der Valenzwellenfunktion ist die Valenz-Einelektronenenergie, cidft.f addiert den Energiebeitrag des Rumpfes. Nun fehlen nur noch die Korrelationsbeiträge. Die langreichweitigen Valenz-Valenz-Beiträge werden im CI-Programm ohnehin ausgerechnet. Für die kurzreichweitigen Beiträge ist es ein wenig komplizierter: zunächst muß man das Korrelationspotential, das man durch Aufruf des gewünschten Funktionals enthält, ebenfalls zur Rumpf-Fock-Matrix addieren. Da aber der Erwartungswert der Valenzwellenfunktion mit diesem Korrelationspotential nicht der Korrelationsenergie entspricht, muß eben dieser Erwartungswert abgezogen und statt dessen die Korrelationsenergie (aus dem Funktional) hinzugefügt werden.

Im zweiten Fall geht man ähnlich vor wie im ersten. Der Unterschied ist, daß man an allen Stellen, wo bis jetzt voller Austausch erforderlich war, nur langreichweitigen Austausch bereitstellt, statt dessen aber DFT-Austausch und DFT-Korrelation statt wie bisher nur DFT-Korrelation verwendet.

Man sieht, daß kurzreichweitige und langreichweitige Anteile sowie die Summe beider zum Einsatz kamen (kurzreichweitig ist in diesem Formalismus ja als Differenz zwischen voll und langreichweitig definiert). Das hätte auch bedeutet, daß man zwei Sätze an Integralen bereithalten und damit speichern muß. Um diese Verdoppelung der gepeicherten Integrale zu vermeiden, wurden die vollen Integrale direkt berechnet, das heißt, genau dann, wenn sie gebraucht wurden (Molpro beherrscht integraldirekte Methoden).

Die Möglichkeit, DFT/CI-Rechnungen durchzuführen, war zwar schon enthalten, wurde aber zwecks Programmoptimierung nochmals neu entworfen und geschrieben.

#### Geschlossenschaliges DFT/CC

Im Fall von geschlossenschaligem DFT/CC wird die Modifikation nicht an der Rumpf-Fock-Matrix, sondern an der gesamten Fock-Matrix durchgeführt. Dadurch ist die Behandlung deutlich einfacher als für DFT/CI. Wieder unterscheidet man zwei Varianten: eine mit exaktem kurzreichweitigem Austausch, die andere mit kurzreichweitigem DFT-Austausch. Beide werden kurz besprochen.

Für den ersten Fall wird einfach die komplette Coulomb-Austausch-Fock-Matrix und der 1-Elektronen-Anteil der Fock-Matrix sowie die zugehörige Energie berechnet. Zu dieser addiert man anschließend noch den kurzreichweitigen DFT-Korrelationsanteil und die Kern-Kern-Abstoßungsenergie und erhält damit die Referenzenergie, die später in der CC-Rechnung durch die langreichweitige Korrelationsenergie komplettiert wird. Zur Fock-Matrix addiert man das kurzreichweitige DFT-Korrelationspotential. Es ist, anders als bei DFT/CI, nicht nötig, den Erwartungswert des Potentials mit einer Wellenfunktion abzuziehen, da die Berechnung der Referenzenergie ja schon vor der Addition des kurzreichweitigen DFT-Korrelationspotential zur Fock-Matrix stattfindet.

Für den zweiten Fall wird die komplette Coulomb-Fock-Matrix und die langreichweitige Austausch-Fock-Matrix statt der kompletten Coulomb-Austausch-Fock-Matrix be-

reitgestellt. Außerdem werden nicht nur kurzreichweitige DFT-Korrelationsenergie und DFT-Korrelationspotential sondern zusätzlich kurzreichweitige DFT-Austauschenergie und DFT-Austauschpotential verwendet. Alles andere ist genau wie im ersten Fall.

Ergebnisse für geschlossenschaliges DFT/MP2 werden im Lauf einer geschlossenschaligen DFT/CC-Rechnung automatisch mitberechnet ohne daß zusätzlicher Implementationsaufwand nötig war (auch bei Standard-CC werden immer die MP2-Ergebnisse mitausgegeben).

#### Offenschaliges DFT/CC

Im Fall von offenschaligem DFT/CC muß man beachten, daß man zwei Sätze von Fock-Matrizen benötigt, nämlich geschlossenschalige und offenschalige (beziehungsweise  $\alpha$ - und  $\beta$ , beide Darstellungen können ohne weiteres ineinander überführt werden). Bei der Implementation wurde, anders als in den zuvor besprochenen Methoden, nur der kurzreichweitige Part der Fock-Matrix zusätzlich benötigt, da alles andere schon in den eigentlichen CC-Routinen vorliegt.

So wurden für den Fall mit exaktem kurzreichweitigen Austausch kurzreichweitige Coulomb- und Austausch-Fock-Matrizen sowie ein kurzreichweitiges DFT-Korrelationspotential bereitgestellt; für den Fall mit DFT-Austausch entsprechend kurzreichweitige Coulomb-Fock-Matrizen und kurzreichweitigen DFT-Austausch- und Korrelationspotential.

Anders als in den vorherigen Fällen werden die Fock-Matrizen im offenschaligen DFT/CC-Fall in MO-Basis transformiert, bevor sie übergeben werden, weil die Fock-Matrix an der Übergabestelle in MO-Basis vorliegt.

Die eigentliche CC-Routine aus den gegebenen Fock-Matrizen rechnet selbst die Energie aus. Dieser Tatsache muß Rechnung getragen werden, indem wie bei DFT/CI die Differenz aus kurzreichweitiger DFT-Energie und Erwartungswert des kurzreichweitigen DFT-Potentials berechnet und an geeigneter Stelle übergeben wird.

### DFT/MRCC

Für den Fall des DFT/MRCC-Programms wurde nur der Fall mit kurzreichweitigem DFT-Austausch programmiert. Die kurzreichweitige Coulomb-Fock-Matrix wird

zur Einelektronen-Fock-Matrix hinzugezählt, außerdem das kurzreichweitige DFT-Potential (Austausch und Korrelation). Wieder muß die Differenz aus kurzreichweitiger DFT-Energie und Erwartungswert des kurzreichweitigen DFT-Potentials als Korrekturterm zur Gesamtenergie addiert werden.

#### Lokale Näherung

Durch die Programmstruktur von Molpro waren zur Verwendung lokaler Methoden keine Änderungen in der Routine cidft.f erforderlich, sondern nur marginale Änderungen außerhalb derselben.

#### Dichtefitting

Zur Implementation des Dichtefittings mußten etliche Programmroutinen gemäß der in Unterabschnitt 3.3.1 beschriebenen Methode modifiziert und die Programmaufrufe dementsprechend angepaßt werden.

# Kapitel 4

# Anwendungen

In diesem Kapitel wird überprüft, wie die Hybridmethoden im Vergleich mit den Standardmethoden der DFT- (LDA, PBE, B3LYP) und der *ab-initio*-Theorie (HF, MP2, CCSD, CCSD(T), CCSDT, CCSDTQ) bei Bestimmung von Energien und sonstigen Eigenschaften abschneiden. Die Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmpakets Molpro [WK08] durchgeführt.

## 4.1 Thermochemie

Die Untersuchungen zur Thermochemie wurden am G2-Satz [CRTP91] durchgeführt, der die Atomisierungsenergie von 55 Molekülen, die Ionisationspotentiale von 38 Molekülen, die Elektronenaffinitäten von 25 Molekülen und die Protonenaffinitäten von 7 Molekülen beinhaltet. Zusätzlich wurden die Atomisierungsenergien 93 weiterer Moleküle aus dem G2/97-Satz [CRRP97] hinzugefügt. Für all diese Eigenschaften existieren experimentelle Vergleichswerte ([CRTP91, CRRP97] und die darin enthaltenen Referenzen).

Es standen verschiedene Standardmethoden der Dichtefunktional- und der ab-initio-Quantenchemie auf dem Prüfstand, und zwar auf DFT-Seite die LDA- und PBE-Funktionale sowie das empirische B3LYP-Funktional, das zwar theoretisch unschöner, das heißt, weniger gut fundiert als die beiden erstgenannten Funktionale ist, teilweise aber verblüffend genaue Ergebnisse liefert und deshalb bis heute noch eines der gebräuchlichsten Funktionale überhaupt ist. Auf der ab-initio-Seite wurden HF, CCSD und CCSD(T) untersucht. Die Ergebnisse dieser Methoden wurden mit de-

68 Anwendungen

nen der LDA/ab-initio-, PBE/ab-initio- sowie der TPSS/ab-initio-Methode verglichen (reines TPSS stand in Molpro nicht zur Verfügung). Alle thermochemischen Daten wurden in Allelektronenrechnungen mit aug-cc-pVTZ- und aug-cc-pVQZ-Basissätzen [Dun89, KDH92] für die Elemente der ersten und zweiten Periode beziehungsweise aug-cc-pV(T+d)Z- und aug-cc-pV(Q+d)Z-Basissätzen für die Elemente der dritten Periode [WD93, DPW01] erhalten. Die Nullpunktsschwingungsenergien wurden Frequenzrechnungen mit dem B3LYP-Funktional und  $triple-\zeta$ -Basissätzen entnommen.

#### 4.1.1 Atomisierungsenergien

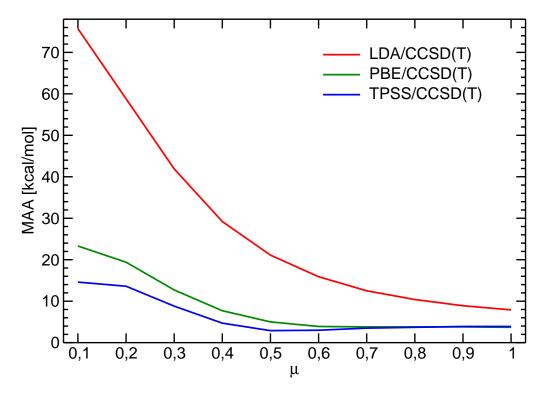
Betrachtet man die Ergebnisse für die reinen Methoden mit aug-cc-pVTZ-Basis (siehe Abbildung 4.1 und Tabelle A.1), so fällt zunächst auf, daß die LDA-Ergebnisse ziemlich katastrophal sind. Der maximale Fehler liegt bei über 200 kcal/mol Überschätzung (Benzol), auch die MAA ist nur knapp halb so groß, nämlich etwas über 80 kcal/mol. Dazu kommt, daß die Ergebnisse reichlich unsystematisch sind,  $\sigma(\Delta)$  beträgt nämlich 50 kcal/mol. Insgesamt werden die Atomisierungsenergien um ungefähr 20 % überschätzt. Diese schlechten Ergebnisse werden nur noch untertroffen von den HF-Ergebnissen, bei denen dynamische Elektronenkorrelation überhaupt nicht berücksichtigt ist. Der maximale HF-Fehler ist eine Unterschätzung von ungefähr 275 kcal/mol (Pyridin), MAA beziehungsweise  $\sigma(\Delta)$  liegen bei ungefähr 115 kcal/mol beziehungsweise 60 kcal/mol.

Auf der DFT-Seite bewirkt die Verwendung des PBE- statt des LDA-Funktionals – also eine Einbeziehung der Gradientenkorrektur – eine Verbesserung um ungefähr einen Faktor 4 für den maximalen Fehler ( $\approx 50~\rm kcal/mol$  für Tetrafluorethen), die MAA (18 kcal/mol) und  $\sigma(\Delta)$  (14 kcal/mol). Nicht umsonst war es die Einführung von Gradientenkorrekturen, die Dichtefunktionale auch für Quantenchemiker attraktiv werden ließen, nachdem DFT vorher fast ausschließlich in der Festkörperphysik zu brauchbaren Ergebnissen geführt hatte. Einbeziehung der CCSD-Korrelationsenergie führt zu einer vergleichbaren Verbesserung der Ergebnisse auf der *ab-initio*-Seite: der maximale Fehler ist mit 55 kcal/mol (Pyridin) vergleichbar mit demjenigen von PBE, nur wird hier die Atomisierungsenergie unterschätzt statt überschätzt. Die MAA ist mit 20 kcal/mol etwas größer, dafür ist  $\sigma(\Delta)$  mit 12 kcal/mol etwas kleiner. Die Verwendung des B3LYP-Funktionals reduziert den maximalen Fehler gegenüber PBE nochmals um einen Faktor 3, für SiCl<sub>4</sub> tritt eine Unterschätzung von 16 kcal/mol auf. Auch  $\sigma(\Delta)$  schrumpft um etwas mehr als den Faktor 3 auf 3,8 kcal/mol, während die MAA so-

4.1 Thermochemie 69

gar um einen Faktor 6 kleiner wird (2,8 kcal/mol). Mit diesen sensationellen Werten kann bei diesem Basissatz nicht einmal CCSD(T) mithalten, das einen maximalen Fehler von 29 kcal/mol Unterschätzung (Benzol), eine MAA von 10,4 kcal/mol und eine Standardabweichung des Fehlers von 6,3 kcal/mol aufweist. Der Fairneß halber sollte man allerdings nicht vergessen, daß B3LYP just am ursprünglichen G2-Satz (einer Untermenge des hier verwendeten Datensatzes) justiert wurde [Bec93b], und somit sozusagen Heimvorteil genießt.

Nun soll zunächst CCSD(T) mit verschiedenen kurzreichweitigen Funktionalen gekoppelt werden. Dabei wurde, basierend auf einer Untersuchung von Gerber und Ángyán [GÁ05], ein Kopplungsparameter von  $\mu=0,5$  gewählt. Diese ergab nämlich, daß die MAA des G2-Satzes mit der LDA/HF-Methode inklusive voller DFT-Korrelation für diesen  $\mu$ -Wert minimal wird. Gemäß Abbildung 4.1 weist die gemischte TPSS/CCSD(T)-Methode, die im folgenden Abschnitt diskutiert werden soll, am Minimum genau denselben  $\mu$ -Wert auf. Das Minimum der beiden anderen dort diskutierten Methoden – LDA/CCSD(T) und PBE/CCSD(T) – ist zu größeren Werten von  $\mu$  verschoben und liegt auch höher. Die PBE/CCSD(T)-Kurve weist in der Gegend von  $\mu=0,1$  sogar ein Maximum auf.



**Abbildung 4.1:** MAA der Atomisierungsenergien [kcal/mol] des G2/97-Satzes in LDA/CCSD(T)-, PBE/CCSD(T)- und TPSS/CCSD(T)-Rechnungen mit aug-cc-pVTZ-Basis in Abhängigkeit von  $\mu$ .

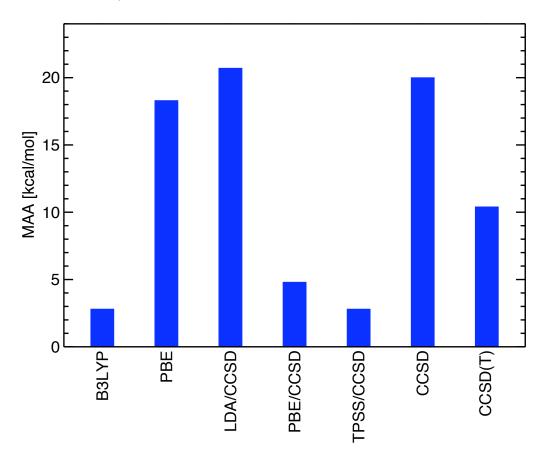
70 Anwendungen

Für LDA/CCSD(T) (Tabelle A.2) findet man einen maximalen Fehler von 64 kcal/mol Überschätzung (Tetrafluorethen), eine MAA von 21 und eine Standardabweichung der Fehler von 15 kcal/mol. Diese Werte sind zwar sehr viel besser als die Werte bei LDA, der einen Grenzmethode, aber auch sehr viel schlechter als diejenigen bei CCSD(T), der anderen Grenzmethode. Von der Genauigkeit her lassen sie sich ungefähr mit PBE oder CCSD vergleichen. Für eine Verbesserung der Ergebnisse liegt es also nahe, Gradientenkorrekturen in das Funktional einzubeziehen. Dies führt zur PBE/CCSD(T)-Methode (Tabelle A.3), die einen viel kleineren maximalen Fehler von 29 kcal/mol (Tetrafluorethen) aufweist, und deren MAA von 5,0 kcal/mol halb so groß ist wie der entsprechende CCSD(T)-Wert, während  $\sigma(\Delta)$  von 6,5 kcal/mol dem CCSD(T)-Pendant vergleichbar ist. Mit PBE/CCSD(T) hat man also eine Methode an der Hand, die besser ist als beide Grenzfälle. Leider kommen ihre Ergebnisse noch nicht ganz an diejenigen von B3LYP heran. Will man dessen Genauigkeit erreichen, so muß man die TPSS/CCSD(T)-Methode bemühen (Tabelle A.4), mit deren Hilfe man den maximalen Fehler nochmals halbieren kann, auf 15 kcal/mol Überschätzung (Tetrafluorethen). MAA und  $\sigma(\Delta)$  von 2,9 und 3,9 kcal/mol sind nahezu identisch mit den B3LYP-Werten (und besser als reine TPSS-Werte, siehe Referenz [TPSS03]). TPSS/CCSD(T) hat allerdings den Vorzug, nicht empirisch an diesem Testsatz justiert worden zu sein. Die Tatsache, daß das kurzreichweitige TPSS-Funktional die Ergebnisse verbessern kann, liegt vermutlich daran, daß es die Selbstwechselwirkung für Einelektronensysteme besser beschreibt als das PBE-Funktional. (Durch Ersetzung der nicht exakten PBE/HF-Energie für das Wasserstoffatom durch den exakten HF-Wert konnte nämlich schon eine vorläufige Verbesserung der Atomisierungsenergien der wasserstoffhaltigen Moleküle erzielt werden.)

Wie aus dem vorangegangenen Abschnitt erhellt, sind die Ergebnisse thermochemischer Untersuchungen mit Hilfe von Hybridmethoden zwar abhängig vom Funktional, jedoch bei weitem nicht in dem Maße wie bei Standard-DFT-Methoden. Die nächste Frage ist, inwieweit die Wahl der ab-initio-Methode eine Rolle spielt. Dazu mischt man den kurzreichweitigen Funktionalen langreichweitiges CCSD statt CCSD(T) bei. Es zeigt sich, daß sich dadurch die MAA der DFT/CC-Methoden nur um durchschnittlich 0.2 kcal/mol ändern,  $\sigma(\Delta)$  im Schnitt sogar nur um 0.1 kcal/mol. Dies ist sehr zu begrüßen, da ein Weglassen der perturbativen Triples oder Dreifachanregungen die Rechnungen deutlich kostengünstiger werden läßt. Im Fall der reinen ab-initio-Methoden führt es zu einem drastischen Qualitätsverlust, im Fall der gemischten Methoden aber nicht. Dies liegt daran, daß Dreifachanregungen von räumlich nahe zusammenliegen-

4.1 Thermochemie 71

den Orbitalen von DFT übernommen werden. Einen Vergleich verschiedener DFT-, ab-initio- und Hybridmethoden mit aug-cc-pVTZ-Basis findet sich in Abbildung 4.2. Die DFT/CCSD(T)-Werte sind nicht eingezeichnet, weil sie sich, wie eben erwähnt, kaum von den DFT/CCSD-Werten unterscheiden.



**Abbildung 4.2:** MAA der Atomisierungsenergien [kcal/mol] des G2-Satzes in B3LYP-, PBE-, LDA/CCSD-, PBE/CCSD-, TPSS/CCSD-, CCSD- und CCSD(T)-Rechnungen mit aug-cc-pVTZ-Basis.

Läßt man nun aber die langreichweitige Korrelation ganz weg, so ergibt sich ein interessantes Bild. Die MAA der LDA/HF-Ergebnisse verbessert sich nämlich bei  $\mu=0,5$  auf 8 kcal/mol. Für PBE/HF und TPSS/HF allerdings verschlechtert sich die MAA auf ungefähr 15 kcal/mol. Dieses auf den ersten Blick merkwürdige Verhalten hat jedoch eine sehr einfache Erklärung. Weglassen der langreichweitigen Korrelation verringert die Atomisierungsenergie betragsmäßig um grob 15 kcal/mol. Bei LDA/CC wird die Atomisierungsenergie noch stark überschätzt, so daß eine Verringerung um 15 kcal/mol den Fehler merklich reduziert. Es handelt sich hier also nicht um eine Verbesserung aufgrund besserer Methoden, sondern eher um eine Fehlerkompensation, was man auch daran erkennt, daß die MAA von LDA/HF bei größeren  $\mu$  schlechter

72 Anwendungen

sind als jene von LDA/CC. Das Verhalten von PBE/HF und TPSS/HF paßt denn auch genau in dieses Bild. Die Überschätzung ist bei PBE/CC und TPSS/CC längst nicht mehr so groß wie bei LDA/CCSD(T) und eine weitere Verkleinerung der Atomisierungsenergie durch Weglassen der langreichweitigen Korrelation führt eben nicht zu Fehlerkompensation, sondern zur Verschlechterung der Ergebnisse. Trotzdem ist LDA/HF viel besser und PBE/HF immerhin noch etwas besser als die entsprechenden Dichtefunktionalmethoden, ganz zu schweigen von der Verbesserung gegenüber HF.

Desweiteren fällt auf, daß sich bei Weglassen der langreichweitigen Korrelation das Minimum, das für LDA/HF mit voller DFT-Korrelation [GÁ05] und TPSS/CC bei  $\mu=0,5$  liegt und für PBE/CC sogar bei noch größeren  $\mu$ , sich für PBE/HF und TPSS/HF auf  $\mu=0,4$  verschiebt, übereinstimmend mit ähnlichen Rechnungen von Scuseria und Mitarbeitern [VHKS06]. Allerdings sind die MAA von PBE/HF und TPSS/HF bei  $\mu=0,4$  immer noch größer als die MAA von PBE/CC und TPSS/CC bei  $\mu=0,5$ , nämlich 7,5 und 6,2 kcal/mol.

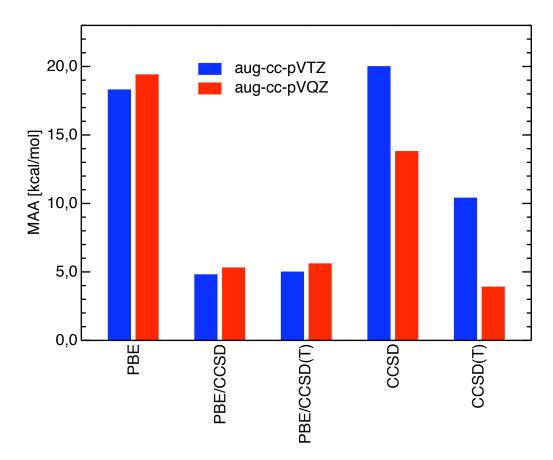
Beimischung von PBE zu CCSD und CCSD(T) verringert die Basissatzabhängigkeit der beiden *ab-initio-*Methoden deutlich, wie Abbildung 4.3 klar zeigt: sowohl bei PBE/CCSD als auch bei PBE/CCSD(T) ähnelt sie stark derjenigen von reinem PBE.

## 4.1.2 Ionisationspotentiale

Bei den Berechnungen der Ionisationspotentiale mit aug-cc-pVTZ- beziehungsweise aug-cc-pV(T+d)Z-Basis (Tabelle A.5) beläuft sich der maximale LDA-Fehler auf 0,57 eV Überschätzung (F  $\rightarrow$  F<sup>+</sup>), die MAA und  $\sigma(\Delta)$  auf 0,22 und 0,2 eV. Die HF-Werte sind hier mit einem maximalen Fehler von 1,71 eV Unterschätzung (FH  $\rightarrow$  FH<sup>+</sup>), einer MAA von über 0,9 und  $\sigma(\Delta)$  von über 0,5 eV sogar drei- bis viermal schlechter. Die Verbesserung durch PBE beziehungsweise B3LYP hält sich mit maximalen Fehlern von 0,43 beziehungsweise 0,40 eV (beidesmal bei O  $\rightarrow$  O<sup>+</sup>) und MAA von 0,15 beziehungsweise 0,14 eV in Grenzen, bei  $\sigma(\Delta)$  fällt die Verbesserung noch bescheidener aus. Wirklichen Erfolg bringt hier erst die Verwendung von CCSD beziehungsweise CCSD(T) mit maximalen Fehlern von 0,25 beziehungsweise 0,2 eV (S  $\rightarrow$  S<sup>+</sup>) und MAA von 0,13 beziehungsweise 0,09 eV. Auch die Streuung ist viel kleiner,  $\sigma(\Delta)$  wird gegenüber den DFT-Rechnungen mehr als halbiert.

LDA/CCSD(T), PBE/CCSD(T) beziehungsweise TPSS/CCSD(T) (Tabellen A.6 – A.8) sind bei  $\mu=0,5$  mit Überschätzungen bis zu 0,66, 0,52 beziehungsweise 0,49

4.1 Thermochemie 73



**Abbildung 4.3:** MAA der Atomisierungsenergien [kcal/mol] des G2-Satzes in PBE-, PBE/CCSD-, PBE/CCSD(T)-, CCSD- und CCSD(T)-Rechnungen mit aug-cc-pVTZ- beziehungsweise aug-cc-pVQZ-Basis.

eV (F  $\rightarrow$  F<sup>+</sup>) und MAA von 0,23, 0,17 beziehungsweise 0,15 eV tendenziell leicht schlechter als die entsprechenden DFT-Methoden. Erst für größere  $\mu$  gibt es einen Trend zur Verbesserung. Momentan sind zur Berechnung von Ionisationspotentialen die reinen CC-Methoden den gemischten Methoden klar vorzuziehen, zumal, wenn man bedenkt, daß sich die CC-Werte für größere Basissätze noch verbessern, während die Werte der Hybridmethoden mehr oder weniger konstant bleiben werden.

### 4.1.3 Elektronenaffinitäten

Bei der Berechnung der Elektronenaffinitäten mit aug-cc-pVTZ- beziehungsweise aug-cc-pV(T+d)Z-Basis (Tabelle A.9) überschätzt LDA mit aug-cc-pVTZ-Basis maximal um 0,75 eV (F), MAA und  $\sigma(\Delta)$  betragen 0,32 und 0,17 eV. HF unterschätzt maximal um das zweieinhalbfache, nämlich über 2 eV, und ergibt nicht einmal das richtige Vorzeichen. Auch seine MAA und  $\sigma(\Delta)$  sind mit etwa 1,1 und 0,5 deutlich größer.

Die Überschätzungen des PBE- beziehungsweise B3LYP-Funktionals sind mit maximal 0,34 (C) beziehungsweise 0,31 (Cl<sub>2</sub>) weniger als halb so groß wie beim LDA/Funktional, deren MAA immerhin ungefähr halb so groß. Die  $\sigma(\Delta)$  liegen im Bereich von 0,1 eV. Mit 0,28 eV (NH und O) entspricht der maximale Fehler von CCSD ungefähr demjenigen von PBE und B3LYP, es handelt sich hier jedoch um eine Unterschätzung. Für MAA und  $\sigma(\Delta)$  von CCSD gilt dasselbe: sie ähneln den PBE- und B3LYP-Werten. CCSD(T) bringt im Vergleich mit CCSD noch einmal eine Halbierung der Fehler und Standardabweichungen.

Die gemischten DFT/CCSD(T)-Methoden (DFT = LDA, PBE, TSSS) überschätzen die Elektronenaffinitäten (Tabellen A.10 – A.12), und zwar maximal um 0,5 (F), 0,33 und 0,32 eV (beide NO) – nur LDA wird also durch Beimischung von CCSD(T) etwas besser. Auch ihre MAA und  $\sigma(\Delta)$  sind von derselben "Qualität" wie die reinen DFT-Analoga. Es empfiehlt sich also, auch für die Berechnung von Elektronenaffinitäten auf reines CCSD(T) zurückzugreifen.

#### 4.1.4 Protonenaffinitäten

LDA-Rechnungen mit aug-cc-pVTZ- beziehungsweise aug-cc-pV(T+d)Z-Basis (Tabelle A.13) unterschätzen die Protonenaffinität im betrachteten Testsatz um maximal 10,6 kcal/mol (PH<sub>3</sub>), MAA und  $\sigma(\Delta)$  belaufen sich auf  $\approx 6$  und 2,5 kcal/mol. HF ist mit einer maximalen Überschätzung von PH<sub>3</sub> sowie MAA und  $\sigma(\Delta)$  von gut 9 und knapp 4 kcal/mol ungefähr eineinhalbmal schlechter. PBE mit einem maximalen Fehler von 3,6 (PH<sub>3</sub>) und einer MAA von 1,7 kcal/mol bei den Abweichungen ungefähr drei- bis viermal besser,  $\sigma(\Delta)$  verringert sich nur schwach auf 1,9 kcal/mol. Einsatz von B3LYP bringt nocheinmal fast eine Halbierung von maximalem Fehler, MAA und  $\sigma(\Delta)$  auf 1,9 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 1,0 und 1,1 kcal/mol. Die MAA und  $\sigma(\Delta)$  von CCSD und CCSD(T) sind hier ebenbürtig, der maximale CCSD-Fehler ist mit 2,7 kcal/mol (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) etwas größer als derjenige von B3LYP, der maximale CCSD(T)-Fehler mit 1,6 kcal/mol dafür etwas kleiner.

In LDA halbiert sich der maximale Fehler durch Beimischung von CCSD(T) auf 5,2 kcal/mol (Tabelle A.14), bei PBE hingegen tritt eine leichte Vergrößerung auf 4,2 kcal/mol auf (Tabelle A.15), der maximale Fehler von TPSS/CCSD(T) mit 4,0 kcal/mol (alle SiH<sub>4</sub>) ist vergleichbar (Tabelle A.16). Auch die MAA sind bei LDA/CCSD(T) besser als bei LDA, bei PBE/CCSD(T) dagegen schlechter als bei PBE, bei TPSS/CCSD(T) ähnlich wie bei PBE/CCSD(T). Einzig  $\sigma(\Delta)$  ist für die

gemischten Methoden durchgängig kleiner als für die reinen DFT-Methoden, aber immer noch etwas größer als die CC-Methoden. CCSD(T) ist hier demnach – wie für Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten – die Methode der Wahl.

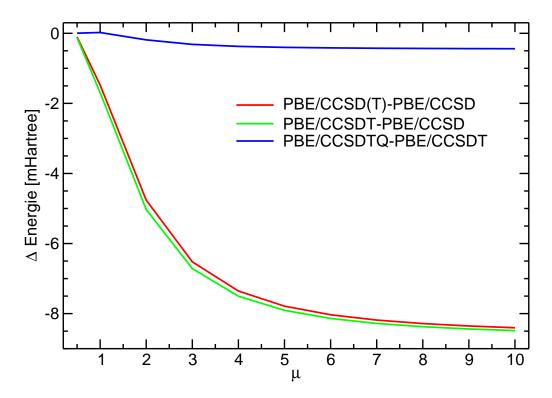
## 4.1.5 H<sub>2</sub>O mit hochgenauen Methoden

In Abschnitt 4.1.1 wurde schon gezeigt, daß sich in DFT/CCSD- und DFT/CCSD(T)-Rechnungen bei  $\mu = 0,5$  sehr ähnliche Resultate ergeben. Dies sieht man auch in Abbildung 4.4, wo die Differenz zwischen PBE/CCSD(T) und PBE/CCSD- genau wie diejenige zwischen PBE/CCSDT und PBE/CCSD – bei  $\mu = 0.5$  nur gut 1 % Prozent ihres Wertes bei  $\mu = 10$  annimmt, was die Befunde aus Abschnitt 4.1.1 untermauert. Nimmt man die in die Kurven aus Abbildung 4.4 eingehenden Werte unter die Lupe, so stellt man fest, daß die CC-Anregungen höherer Ordnung erst bei größeren  $\mu$  prozentual dieselbe Rolle spielen wie CC-Anregungen niedrigerer Ordnung. So ist die Differenz zwischen PBE/CCSD(T) und PBE/CCSD bei  $\mu = 1.81$  auf die Hälfte ihres Wertes bei  $\mu = 10$  angestiegen, die Differenz zwischen PBE/CCSDTQ und PBE/CCSDT erreicht die "halbe Höhe" erst bei  $\mu = 2,17$ . Dadurch bietet sich die Chance, daß man mit Hilfe geeigneter Funktionale nicht nur Fehler der Einteilchenbasis, sondern auch der Mehrteilchenbasis verringert – also mit Hilfe von DFT/CCSD Ergebnisse von DFT/CCSDT oder gar DFT/CCSDTQ modelliert. Da aber ein solches Projekt gewiß Stoff für eine weitere Doktorarbeit böte, soll dies im Augenblick nicht weiter vertieft werden.

# 4.2 Molekulare Eigenschaften

# 4.2.1 Dipolmomente

Für Standard-Dichtefunktionale können Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen ein Problem darstellen [SPL99, LB00]. Die Dipolmomente  $\mu_D$  der Münzmetallhydride und -halogenide beispielsweise werden im Rahmen von DFT größenordnungsmäßig um ein Debye (D) unterschätzt, da die Ladungsverteilung dieser Verbindungen weder von LDA- noch von GGA-Funktionalen korrekt beschrieben wird. Im folgenden soll untersucht werden, wie sich die Ersetzung von langreichweitigem DFT-Austausch und langreichweitiger DFT-Korrelation durch die entsprechenden ab-initio-Beiträge



**Abbildung 4.4:** Differenz der Atomisierungsenergien [mHartree] für Paare von Methoden: PBE/CCSD(T) und PBE/CCSD, PBE/CCSDT und PBE/CCSD – beide Paare mit aug-cc-pVTZ-Basis – sowie PBE/CCSDTQ und PBE/CCSDT mit aug-cc-pVDZ-Basis.

auf die Güte der Dipolmomente auswirkt.

Die Dipolmomente  $\mu_D$  wurden durch Berechnung der Energie E bei verschiedenen Feldstärken F ( $F_1 = -2\Delta F$ ,  $F_2 = -\Delta F$ ,  $F_3 = \Delta F$ ,  $F_4 = 2\Delta F$ ,  $\Delta F = 0,001$  a.u.) eines parallel zur Molekülachse ausgerichteten Feldes und anschließende numerische Differentiation bestimmt:

$$\mu_D = \left| \frac{E(F_1) - 8E(F_2) + 8E(F_3) - E(F_4)}{12\Delta F} \right|. \tag{4.1}$$

Die Energierechnungen wurden mit aug-cc-pVTZ-Basis für Wasserstoff, Fluor [Dun89, KDH92] und Chlor [WD93] durchgeführt. Für Brom und Iod beziehungsweise für die Metallatome (Cu, Ag, Au) kamen energiekonsistente, relativistische Pseudopotentiale [PFG+03, FRDS05] und die dazugehörigen aug-cc-pVTZ-Basissätze [PFG+03] beziehungsweise cc-pVTZ-Basissätze [PP05] zum Einsatz.

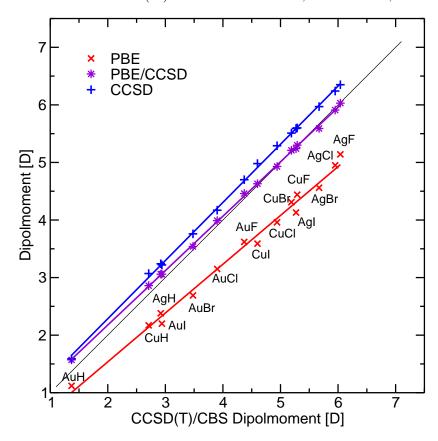
Mangels flächendeckender experimenteller Daten wurden theoretische Referenzwerte berechnet, und zwar als Summe aus (aug-)cc-pV5Z HF-Energien und aus Extrapolationen der (aug-)cc-pVXZ-Korrelationsenergien (X=4,5) zum vollständigen Basis-

satzlimit CBS[45] gemäß  $E_c = E_{\rm CBS} + aX^{-3}$  [HKKN97]. (Nullpunktsschwingungskorrekturen wurden nicht berücksichtigt.) Diese Werte sollten ziemlich genau sein und stimmen auch recht gut mit den experimentellen Werten überein. Für AgI allerdings wurde eine Abweichung von 0,7 D zwischen dem theoretischen Wert von 5,27 und dem experimentellen Wert von 4,55 D [NH84] gefunden. Aus Anwendung der Kettenbruchformel von Goodson [Goo02] zur Approximation des FCI-Limits aus HF-, CCSD-und CCSD(T)-Daten konnte abgeschätzt werden, daß Korrelationskorrekturen höherer Ordnung für AgI 0,03 D nicht übersteigen. Auch Spin-Bahn-Korrekturen verkleinern die Differenz nur um ungefähr 0,1 D [GSTS07], Rumpf-Valenz-Korrelation immerhin noch um 0,15 D – wie man durch Korrelation des äußeren Rumpfs (4s und 4p) beweist. All dies erklärt die beobachtete Differenz zwischen theoretischem und experimentellen Wert nicht vollständig, interessant ist aber, daß eine ältere Messung von Hoeft und Nair (5,10 D) [HN83] mit dem theoretischen Wert viel besser übereinstimmt. In Tabelle A.17 findet man die Zahlenwerte für die im folgenden diskutierten Ergebnisse.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Hybridmethode PBE/CCSD(T) mit den beiden Grenzfällen PBE und CCSD(T) beobachtet man folgendes (siehe Tabelle A.17): mit PBE/CCSD(T) treten maximale Fehler von 0,18 D Überschätzung (AuH) bzw. 0,12 Unterschätzung (AgBr) für Hydride bzw. Halogenide auf. MAA und  $\sigma(\Delta)$ , bezogen auf alle Moleküle, betragen 0,07 D und 0,08 D. Im Unterschied dazu unterschätzt PBE die Dipolmomente von Hydriden bis zu 0,54 D (CuH, AgH) und diejenigen von Halogeniden sogar bis zu 1,14 D (AgI). Die MAA liegt mit 0,81 D eine Größenordnung über derjenigen der Hybridmethode, die Streuung  $\sigma(\Delta)$  ist mit 0,23 D immerhin fast dreimal so groß. Die maximalen Fehler von CCSD(T) hingegen sind viel besser als die von PBE: man findet für die Hydride eine maximale Überschätzung von 0,16 D (CuH, AgH) und für die Halogenide von 0,15 D (AgF). Die CCSD(T) MAA ist etwas größer als bei der Hybridmethode (0,1 D);  $\sigma(\Delta)$  ist dafür etwas kleiner, nämlich halb so groß. Das bedeutet, daß die PBE/CCSD(T)-Ergebnisse mit den reinen CCSD(T)-Ergebnissen vergleichbar sind.

Eine Änderung des theoretischen Niveaus auf der ab-initio-Seite von CCSD(T) zu CCSD verschlechtert die MAA signifikant von 0,1 D auf 0,31 D. Die PBE/CCSD MAA hingegen unterscheidet sich von der PBE/CCSD(T) MAA überhaupt nicht, nur die mittlere Abweichung ändert sich um 0,03 D,  $\sigma(\Delta)$  bleibt sowohl für CCSD als auch PBE/CCSD unverändert. PBE/CCSD liefert also hervorragende Ergebnisse, wie man in Abbildung 4.5 sieht. Für LDA/CCSD macht man im Wesentlichen dieselben Beobachtungen. Das heißt, daß man bei der Hybridmethode – anders als

bei der reinen ab-initio-Methode – die Dreifachanregungen ohne jeglichen Qualitätsverlust weglassen kann. DFT/MP2-Ergebnisse unterscheiden sich ebenfalls kaum von den DFT/CC-Ergebnissen; interessanterweise liefert auch reines MP2 ein besseres Ergebnis als CCSD: MAA bzw.  $\sigma(\Delta)$  belaufen sich auf 0,15 D bzw. 0,1 D.



**Abbildung 4.5:** Dipolmomente [D] von CuX, AgX und AuX (X = H, F, Cl, Br und I) aus PBE-, PBE/CCSD- und CCSD-Rechnungen mit (aug-)cc-pVTZ-Basis, aufgetragen gegen die basissatzextrapolierten CCSD(T)-Dipolmomente.

Nun soll untersucht werden, wie sich eine Änderung des Funktionals auf die Ergebnisse auswirkt: Verwendung von reinem LDA statt PBE führt zu einer Verschlechterung der MAA um ungefähr 0,2 D, während die Standardabweichung des Fehlers nur um 0,01 D zunimmt. Im Gegensatz dazu bleiben MAA und  $\sigma(\Delta)$  bei Verwendung von kurzreichweitigem LDA statt kurzreichweitigem PBE konstant, nur die mittlere Abweichung verändert sich von 0,02 D zu -0,02 D. Die LDA/CCSD(T)-Ergebnisse, die man durch Beimischung von langreichweitigen *ab-initio*-Anteilen zu LDA erhält, sind also nicht nur um eine Größenordnung besser als die reinen LDA-Ergebnisse, sie sind gleichzeitig von den PBE/CCSD(T)-Ergebnissen praktisch kaum zu unterscheiden. Für Dichtefunktionale mit exaktem Austausch, im folgenden als DFT(c) bezeichnet, bietet sich ein anderes Bild: sowohl LDA(c) als auch PBE(c) überschätzen das Dipolmoment

um über 1,3 D,  $\sigma(\Delta)$  beträgt ungefähr 0,25; die Beimischung von langreichweitigem CCSD(T) verbessert die MAA nur auf etwa 1,0 D und halbiert  $\sigma(\Delta)$ . Auch hier bestätigt sich also, daß die Kombination von nichtlokalem HF-Austausch mit lokaler Dichtefunktional-Korrelation weniger empfehlenswert ist als Dichtefunktionaltheorie mit rein lokaler Beschreibung sowohl von Austausch als auch von Korrelation.

Ein Vergleich der reinen LDA- und HF-Grenzfälle mit der gemischten LDA/HF-Methode zeigt die Bedeutung der langreichweitigen Korrelation: Obwohl die Mischung beider Methoden die MAA ungefähr halbiert (von 0,98 D in LDA und 1,24 D in HF auf 0,49 D in LDA/HF) und auch  $\sigma(\Delta)$  deutlich verringert (von 0,24 D in LDA und 0,23 D in HF auf 0,14 D in LDA/HF), besteht zu der mit langreichweitiger Korrelation erhaltenen MAA bzw.  $\sigma(\Delta)$  von 0,07 D bzw. 0,08 D noch ein beträchtlicher Unterschied.

Wie in Rechnungen mit quadruple- $\zeta$ -Basissätzen gezeigt werden konnte, ist die Basissatzabhängigkeit der gemischten Methode leider nicht besser als die der reinen ab-initio-Methode, sondern eher etwas schlechter. Dies liegt höchstwahrscheinlich daran, daß auch reines DFT eine unerwartet hohe Basissatzabhängigkeit aufweist, was sich auch auf die Basissatzabhängigkeit der Hybridmethode auszuwirken scheint. Die PBE/CCSD(T)-Ergebnisse mit quadruple- $\zeta$ -Basis sind trotzdem recht zufriedenstellend: die MAA beträgt 0,09 D,  $\sigma(\Delta)$  0,09 D.

Um mit DFT/CCSD und  $triple-\zeta$ -Basis erzielte Ergebnisse an Genauigkeit zu übertreffen, sind also mindestens CCSD(T)-Rechnungen mit  $quadruple-\zeta$ -Basis vonnöten. Den beiden Grenzmethoden PBE und CCSD ist die PBE/CCSD-Methode deutlich überlegen, wie in Abbildung 4.5 illustriert wird. Die gemischten Methoden reagieren auf die Qualität des Funktionals oder das Niveau der ab-initio-Korrelation weniger empfindlich als die jeweiligen Grenzmethoden. Insbesondere sind die perturbativen Dreifachanregungen im Fall der DFT/CC-Methoden nahezu vernachlässigbar.

### 4.2.2 Polarisierbarkeiten

Standard-DFT hat Probleme, die Polarisierbarkeit von  $H_2$ -Ketten zu bestimmen. In Anlehnung an Referenz [FBL<sup>+</sup>02] und unter Verwendung der dort angegebenen Geometrien wurden Rechnungen an Ketten n linear angeordneter Wasserstoffmoleküle (n = 1 - 10) mit intermolekularen Abständen von 2,5 Bohr und intramolekularen Abständen von 2,0 Bohr vorgenommen.

Die Polarisierbarkeiten  $\alpha$  wurden durch Berechnung der Energie E bei verschiedenen Feldstärken F ( $F_1 = -\Delta F$ ,  $F_2 = 0$ ,  $F_3 = \Delta F$ ,  $\Delta F = 0,002$  a.u.) eines parallel zur Molekülachse ausgerichteten Feldes und anschließende zweifache numerische Differentiation bestimmt:

 $\alpha = \left| \frac{E(F_1) - 2E(F_2) + E(F_3)}{(\Delta F)^2} \right|. \tag{4.2}$ 

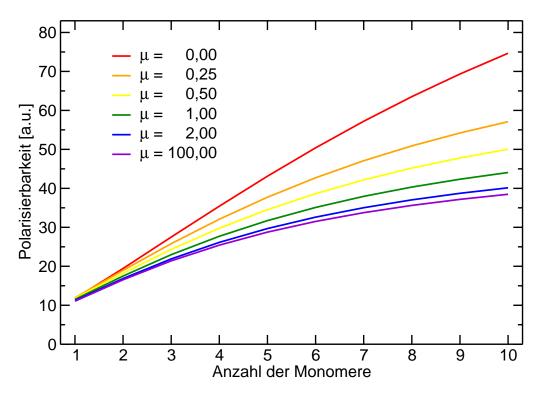
Die Berechnung der Energien erfolgte mit Hilfe der cc-pVTZ-Basis. Rechnungen mit dieser Basis führen zu Polarisierbarkeiten, die den mit aug-cc-pVTZ-Basis erhaltenen stark ähneln (wie in Testrechnungen gezeigt werden konnte), vermeiden aber die Konvergenzprobleme, die in Rechnungen mit augmentierten Basissätzen auftraten.

Wie in Abbildung 4.6 klar zu erkennen ist, konnten die PBE-Ergebnisse durch Beimischung von CCSD(T) systematisch zum CCSD(T)-Limit ( $\mu=100$ ) verbessert werden. Für  $\mu=2$  ist dieses Limit schon fast erreicht. Reines LDA liefert erwartungsgemäß noch etwas schlechtere Polarisierbarkeiten als reines PBE. Schon bei  $\mu=0,25$  haben sich aber LDA/CCSD(T)- und PBE/CCSD(T)-Ergebnisse stark angenähert, und ab  $\mu=0,5$  sind sie sogar nahezu identisch. Es ist bekannt, daß HF für diese Problemstellung ähnlich gute Ergebnisse liefert wie ausgefeilte, wellenfunktionsbasierte ab-initio-Methoden. Deshalb überrascht es nicht, daß die Ersetzung des kurzreichweitigen DFT-Austauschs durch exakten Austausch unabhängig von  $\mu$  zu akzeptablen Ergebnissen führt, das bedeutet, daß die Abweichung von den CCSD(T)-Ergebnissen nie mehr als ungefähr 3 a.u. beträgt. Genausowenig erstaunt, daß nicht nur wie gewöhnlich DFT/CCSD- und DFT/CCSD(T)-Ergebnisse, sondern auch DFT/HF- und DFT/CCSD(T)-Ergebnisse für ein gegebenes  $\mu$  nahe beieinander liegen.

# 4.3 Nichtkovalente Wechselwirkungen

Nichtkovalente Wechselwirkungen werden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in der Regel nicht vollständig beschrieben. Während Charge-Transfer-Wechselwirkungen und Wechselwirkungen zwischen Multipolen (Keesom-Wechselwirkung) oder zwischen Multipolen und induzierten Multipolen (Debye-Wechselwirkung) noch teilweise erfaßt werden, sind gebräuchliche Dichtefunktionale (genauso wie Hartree-Fock-Theorie) zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen induzierten Multipolen (London-Wechselwirkung) völlig ungeeignet.

Eine gute Beschreibung nichtkovalenter Wechselwirkung ist zum Beispiel für die quan-



**Abbildung 4.6:** Polarisierbarkeit pro Molekül [a.u.] von Wasserstoffketten unterschiedlicher Länge aus PBE/CCSD(T)-Rechnungen bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

tenchemische Berechnung biologischer Systeme oder katalytisch aktiver Substanzen von essentieller Bedeutung. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die Anwendung der Hybridmethoden auf nichtkovalente Wechselwirkungen besonders eingehend untersucht, und zwar in Rechnungen an Edelgasdimeren und Alkalimetall-Edelgas-Dimeren sowie an den Molekülen der Testsätze von Zhao und Truhlar [ZT05] und der Testsätze von Hobza samt Mitarbeitern [JŠČH06]. Die erstgenannten Testsätze umfassen einen Testsatz schwach wechselwirkender Moleküle (WI9/04), einen Testsatz mit Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (DI6/04), einen mit Charge-Transfer-Komplexen (CT7/04) sowie einen Testsatz mit Wasserstoffbrücken (HB6/04). Die letzteren beinhalten einen Testsatz mit schwachen Wechselwirkungen (WI8/06), einen mit "gemischten" Wechselwirkungen, das heißt Multipol-Multipol-Wechselwirkungen (MI7/06) und einen mit Wasserstoffbrücken (HB7/06). Die große Anzahl verschiedener Testsätze ist bedingt durch die Notwendigkeit, verschiedene Aspekte nichtkovalenter Wechselwirkungen zu testen. So erstrecken sich die Testsätze von Zhao und Truhlar zum einen nicht nur – wie die Edelgasdimere und Alkalimetall-Edelgas-Dimere – auf atomare, sondern auch auf molekulare Wechselwirkungen; WI9/04 enthält zum Beispiel Wechselwirkungen zwischen Alkanen. Zum anderen sind in diesem Testsatz verschiedene Typen der Wechselwirkung vertreten, nicht nur die London-Wechselwirkung. Die Testsätze von Hobza

und Mitarbeitern wiederum erweitern das Spektrum um größere Moleküle von teilweise biologischem Interesse (Adenin, Thymin, Uracil). Auch kommen hier Wechselwirkungen zwischen gestapelten aromatischen Systemen hinzu (*Stacking*), zum Beispiel im gestapelten Benzoldimer.

Zur Anwendung kamen LDA, PBE, HF, MP2, CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden Hybridmethoden, ferner lokale Korrelationsmethoden (z. B. LMP2, LCC, PBE/LMP2 und PBE/LCC) und die Dichtefitting-Näherung (z. B. in DF-PBE, DF-LMP2 und DF-PBE/DF-LMP2). Sofern nicht anders erwähnt, wurden im folgenden Allelektronenrechnungen mit aug-cc-pVTZ- und aug-cc-pVQZ-Basis [WD94, Dun89, KDH92] für die Elemente der ersten beiden Perioden und Ar sowie mit aug-cc-pV(T+d)Z- und aug-cc-pV(Q+d)Z-Basis [WD93, DPW01] für die Elemente der dritten Periode durchgeführt. In DFT-, HF- und DFT/HF-Rechnungen mit Dichtefitting (DF) wurden cc-pVQZ/JKFIT-Basissätze [Wei02] verwendet, in DF-Korrelationsrechnungen aug-cc-pVTZ/MP2FIT-Basissätze [WKH02]. Die lokalen Rechnungen für die Testsätze von Truhlar wurden großenteils gemäß Pipek-Mezey/Boughton-Pulay mit einem Boughton-Pulay-Kriterium von 0,98 durchgeführt, bei den Aromaten und bei den Testsätzen von Hobza kam eine Kombination von NLMO und NPA mit einem Selektionskriterium von 0,05 zum Einsatz, nachdem Mata und Werner die Überlegenheit dieses Methodenpaars für aromatische π-Systeme gezeigt hatten [MW07].

## 4.3.1 Schwache Wechselwirkungen

Da die herkömmlichen, lokalen und semilokalen Dichtefunktionale bei der Berechnung der London-Wechselwirkung (die oft auch als van-der-Waals-Wechselwirkung bezeichnet wird) erhebliche Schwierigkeiten haben, soll untersucht werden, wie die Einführung einer langreichweitigen ab-initio-Korrektur die Ergebnisse beeinflußt und wie gut die DFT/ab-initio-Hybridmethode zur Beschreibung der London-Wechselwirkung taugt. Dazu wurden die Bindungslängen  $R_{\rm e}$ , die Dissoziationsenergien  $D_{\rm e}$  und die harmonischen Wellenzahlen  $\omega_{\rm e}$  für alle homo- und heteronuklearen Moleküle Eg·Eg' (Eg, Eg' = He – Xe) bestimmt.

Um die eigentliche physikalische Bedeutung des Kopplungsparameters  $\mu$  zu verstehen, eignen sich die Edelgasdimere als einfache Modellsysteme besonders gut. Daher wurde hier im Gegensatz zu allen anderen Rechnungen ein anderer Wert als  $\mu=0,5$  verwendet. Hinter der Wahl von  $\mu$  steckt folgender Gedanke: intraatomare Effekte sollten von DFT behandelt werden, während der *ab-initio-*Formalismus nur zur Berechnung

der interatomaren Wechselwirkung herangezogen wird. Wie man aus Gleichung (3.1) erkennt, wird die räumliche Kopplung von DFT und ab-initio von der Abschneidefunktion erf( $\mu r_{ij}$ ) kontrolliert. Daher spielt  $\mu$  die Rolle einer inversen Länge,  $\mu = 1/R_{ij}$ , wobei sich die interelektronischen Wechselwirkungen für  $r_{ij} < R_{ij}$  im DFT-Regime und für  $r_{ij} > R_{ij}$  im ab-initio-Regime befinden. Diese Separation ist natürlich nicht ganz scharf, da der Übergang der Abschneidefunktion graduell erfolgt; bei  $r_{ij} = R_{ij}$  sind  $\approx 84$  % der interelektronischen Wechselwirkung langreichweitig, bei  $r_{ij} = R_{ij}/10$  sind es immerhin noch  $\approx 11$  % (erf(1)  $\approx 0,84$ ; erf(0,1)  $\approx 0,11$ ).

Für homonukleare Edelgasdimere wird die Längenskala durch die interatomaren Abstände  $R_{\rm e}$  bestimmt – den van-der-Waals-Radius eines Atoms kann man als  $R_{\rm vdW} =$  $R_{\rm e}/2$  definieren. Daher erscheint es sinnvoll,  $\mu = 1/R_{\rm vdW} = 2/R_{\rm e}$  zu setzen. Mit dieser Wahl wird über 99 % der echt interatomaren Wechselwirkung bei  $r_{ij}=R_{\rm e}$  auf langreichweitigem ab-initio-Niveau behandelt (erf(2)  $\approx 0,995$ ). Das bedeutet allerdings nicht, daß DFT gar nicht zur Bindung beitragen kann: in dem internuklearen Bereich, in dem die Dichten der Atome zu überlappen beginnen, werden sicherlich DFT-Beiträge auftreten. Die  $\langle r \rangle$ -Erwartungswerte der ns- und np- Orbitale der Edelgasatome sind beträchtlich kleiner als  $R_{\text{vdW}}$ , für Argon zum Beispiel um den Faktor 2,5 beziehungsweise 2,1. Für diese Abstände und  $\mu = 1/R_{\text{vdW}}$  sind 57 % beziehungsweise 50 % der interelektronischen Wechselwirkung kurzreichweitig (erfc $(1/2,5) \approx 0,57$ ;  $\operatorname{erfc}(1/2,1) \approx 0,50$ ). Daher überrascht es auch nicht, daß die interatomaren Eigenschaften der Edelgasatome bei dieser Wahl von  $\mu$  stark vom verwendeten Dichtefunktional abhängig sind. Sogar die atomaren Polarisierbarkeiten (die in Standard-PBE-Rechnungen mit aug-cc-pVTZ-Basissätzen im Schnitt 5 % zu hoch sind) ähneln, wenn man langreichweitiges CCSD(T) mit  $\mu = 1/R_{\text{vdW}}$  beimischt, eher den reinen DFT- als den reinen CCCSD(T)-Werten.

Für heteronukleare Dimere sind zwei verschiedene van-der-Waals-Radien beteiligt. Weil man jedoch ein einheitliches  $\mu$  benötigt, wird hier die Vorschrift  $\mu=2/R_{\rm e}$  weiterverwendet. Es ist allerdings recht unpraktikabel, für jede Rechnung einen eigenen Kopplungsparameter  $\mu$  zu bestimmen. Bei mehr als einem van-der-Waals-Molekül muß man sich ohnehin auf einen einzigen Wert von  $\mu$  festlegen, der im allgemeinen nicht für alle Paare optimal sein wird, selbst wenn der optimale Wert für jedes einzelne Paar bekannt wäre (was nicht der Fall ist). Daher werden außerdem Rechnungen mit einem Durchschnittswert von  $\mu$  betrachtet, wobei  $\overline{\mu}=2/\overline{R_{\rm e}}=0,29095$ . Dabei ist  $\overline{R_{\rm e}}$  über alle Edelgasdimere Eg·Eg' (Eg, Eg' = He – Xe) gemittelt.

Zunächst sollen die Ergebnisse für Gleichgewichtsbindungslängen  $R_{\rm e}$ , Dissoziations-

energien  $D_{\rm e}$  und harmonische Wellenzahlen  $\omega_{\rm e}$  bei einem Kopplungsparameter  $\mu$  $2/R_{\rm e}$  vorgestellt werden. Diese Daten erhielt man, indem je sieben counterpoise-(CP-) korrigierte Energiewerte im Abstand von 0,1 Å im Bereich des Potentialminimums berechnet und diese mit Hilfe eines Least-Squares-Fits durch eine Funktion der Form  $\sum_{i=-1}^{4} a_i R^i$  angenähert wurden. (Die CP-Korrektur aller Werte erfolgte zur Vermeidung von Basissatzsuperpositionsfehlern (BSSE) [BB70].) Um die Basisatzabhängigkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurden Rechnungen mit zwei verschiedenen Basissätzen durchgeführt, und zwar mit den aug-cc-pVTZ- und den aug-cc-pVQZ-Basissätzen. Basissätze von niedrigerer Qualität (double- $\zeta$ ) sind für die vorliegenden Untersuchungen ungeeignet, da konvergierte DFT-Ergebnisse erst ab  $triple-\zeta$ -Basissätzen zu erwarten sind. Um Basissatzkonvergenz der CCSD(T) zu erreichen, sind wiederum deutlich größere Basissätze erforderlich. Allerdings machten technische Gründe eine Beschränkung auf quadruple-ζ-Basissätze nötig [WK08]. Für Helium, Neon und Argon wurden Allelektronenrechnungen mit Allelektronenbasissätzen durchgeführt, während bei Krypton und Xenon die entsprechenden Valenzbasissätze für die (n-1)spd- und nsp-Schalen in Verbindung mit den zugehörigen smallcore-Pseudopotentialen zum Einsatz kamen [PFG<sup>+</sup>03]. In den Korrelationsmethoden wurden die ns- und np-Valenzorbitale korreliert.

Die Rechnungen umfassen reine DFT-Rechnungen (DFT = LDA, PBE), reine abinitio-Rechnungen (ab-initio = MP2, CCSD, CCSD(T)), sowie alle daraus konstruierbaren DFT/ab-initio-Methoden. Als Vergleichswert wurden experimentelle Daten
von Ogilvie und Wang [OW92, OW93] herangezogen, wobei die Vergleichswerte für  $\omega_{\rm e}$  mit Hilfe der Koeffizienten nullter Ordnung der jeweiligen Dunham-Entwicklung
(vergleiche Referenz [Dem03], Seite 101) bestimmt wurden:

$$\omega_{\rm e}^2 = \frac{\hbar c_0}{\pi \mu c R_{\rm e}^2}.\tag{4.3}$$

Für  $R_{\rm e}$ ,  $D_{\rm e}$  und  $\omega_{\rm e}$  sind MAA, MA, MARA und  $\sigma(\Delta)$  angegeben. Die Werte von  $R_{\rm e}$ ,  $D_{\rm e}$  und  $\omega_{\rm e}$  aus Rechnungen mit aug-cc-pVTZ-Basis sind in den Tabellen A.18, A.20 und A.22 zusammengestellt, die entsprechenden aug-cc-pVQZ-Werte in den Tabellen A.19, A.21 und A.23.

Man beobachtet (siehe Tabellen A.18, A.20 und A.22), daß die Ergebnisse der gekoppelten sr-PBE/lr-CCSD(T)-Methode mit aug-cc-pVTZ-Basis im Mittel eine Genauigkeit von  $\approx 0.04$  Å für  $R_{\rm e}$ , 0,011 kcal/mol für  $D_{\rm e}$  und 3 cm<sup>-1</sup> für  $\omega_{\rm e}$  aufweisen, mit maximalen Abweichungen von 0,19 Å für  $R_{\rm e}$  (He · H ), 0,026 kcal/mol für  $D_{\rm e}$  (Xe ·

Xe) und 11 cm<sup>-1</sup> für  $\omega_{\rm e}$  (He · He).

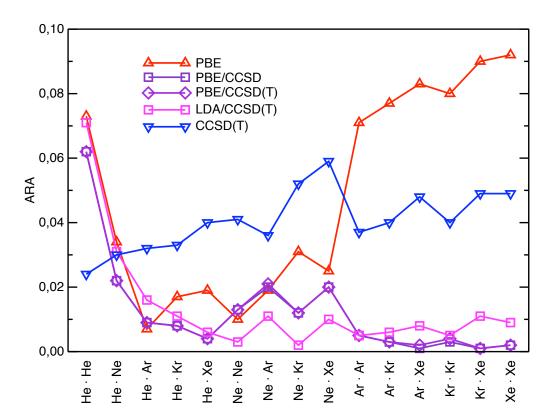
Hiermit übertreffen sie deutlich die Genauigkeit der PBE-Ergebnisse, deren MAA für  $R_{\rm e}$ ,  $D_{\rm e}$  und  $\omega_{\rm e}$  bei 0,19 Å, 0,12 kcal/mol und 10 cm<sup>-1</sup> liegen, und deren Tendenz viel uneinheitlicher ist: PBE überschätzt die Bindungsenergie von He· He und Ne· Ne um bis zu einem Faktor 3 und unterschätzt sie für Ar· Ar, Kr· Kr und Xe· Xe um bis zu ebendiesem Faktor, während PBE/CCSD(T) fast immer leicht unterschätzt und höchstens minimal überschätzt (siehe Tabelle A.20). Dies spiegelt sich auch in den  $\sigma(\Delta)$  der Dissoziationsenergien wider: Für PBE ist  $\sigma(\Delta)$  knapp 0,15 kcal/mol, für PBE/CCSD(T) nur knapp 0,01 kcal/mol und damit über 15-mal kleiner. (Für die Bindungslängen und die harmonischen Wellenzahlen sind die  $\sigma(\Delta)$  von PBE/CCSD(T) immerhin noch drei- bis viermal kleiner als diejenigen von reinem PBE.)

Darüber hinaus ist gemischtes PBE/CCSD(T) für diesen Basissatz aber auch viel genauer als reines CCSD(T). Die MAA mit PBE/CCSD(T) sind für  $R_{\rm e}$ ,  $D_{\rm e}$  beziehungsweise  $\omega_{\rm e}$  um den Faktor 4, 6 beziehungsweise 1,7 kleiner, wenn man mit den CCSD(T)-Werten für aug-cc-pVTZ-Basis vergleicht. Bezüglich der Fehlerstreuung sind die beiden Methoden vergleichbar: Bei  $R_{\rm e}$  und  $\omega_{\rm e}$  ist CCSD(T) um den Faktor 1,5 und 3 besser, bei  $D_{\rm e}$  hingegen PBE/CCSD(T), und zwar um den Faktor 6.

Offensichtlich stellt die PBE/CCSD(T)-Methode ein Mittel dar, um diese Art der Wechselwirkung mit nicht allzu großem Basissatz gut zu beschreiben. In diesem Fall ist PBE/CCSD(T) den beiden Grenzfällen PBE und CCSD(T) überlegen. Einen guten Überblick über die Güte der bisher diskutierten Methode (sowie über PBE/CCSD und LDA/CCSD(T) bieten die Abbildungen 4.7, 4.8 und 4.9, in welchen die mittleren absoluten (vorzeichenlosen) relativen Abweichungen der untersuchten Eigenschaften für alle Moleküle aufgetragen sind. Die Auftragung der relativen Abweichungen erleichtert den Vergleich von Abweichungen, deren Referenzwerte sich teilweise um mehr als eine Größenordnung unterscheiden, wie dies bei den Dissoziationsenergien der Fall ist.

Nun soll der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluß eine Verschlechterung der langreichweitigen ab-initio-Methode hat. Es stellt sich heraus, daß die perturbativen Dreifachanregungen, die in reinen CCSD(T)-Rechnungen sehr wichtig sind (Weglassen derselben vergrößert die MAA von Bindungslänge und Dissoziationsenergie ungefähr um den Faktor 1,5, dasselbe gilt für  $\sigma(\Delta)$ ), in der gemischten Methode keine Rolle spielen. Sowohl MAA als auch  $\sigma(\Delta)$  bleiben quasi unverändert.

Größeren Einfluß hat eine Reduktion des *ab-initio-*Anteils auf MP2-Qualität, die zu einer nicht allzu großen, aber sichtbaren Verschlechterung der MAA führt. Man beachte,

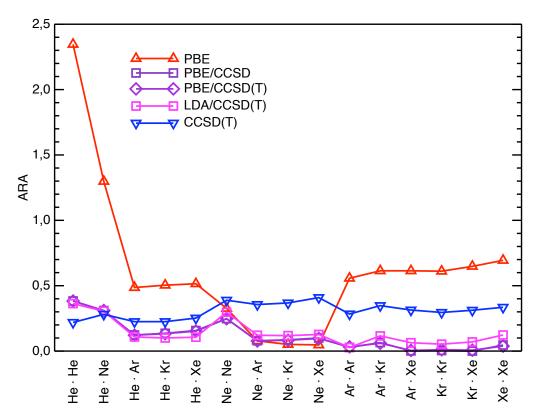


**Abbildung 4.7:** Absolute relative Abweichungen der Bindungslängen von Eg  $\cdot$  Eg' (Eg, Eg' = He, Ne, Ar, Kr und Xe) aus PBE-, PBE/CCSD-, PBE/CCSD(T)-, LDA/CCSD(T)- und CCSD(T)-Rechnungen mit (aug-)cc-pVTZ-Basis.

daß reines MP2 den Korrelationsanteil der Bindungsenergie für die schweren Edelgasdimere überschätzt und somit Basissatzfehler teilweise kompensiert, wohingegen die PBE/MP2-Ergebnisse durchgehend schlechter als die PBE/CCSD(T)-Ergebnisse sind.

Interessanterweise hat die Substitution von PBE durch LDA (das heißt, die Verringerung der Qualität auf seiten von DFT) kleinere Auswirkungen als die Substitution von CCSD(T) durch MP2: die MAA von  $R_{\rm e}$ ,  $D_{\rm e}$  und  $\omega_{\rm e}$  liegen zwischen den PBE/CCSD(T)- und den PBE/MP2-Fehlern; die MAA von  $D_{\rm e}$  mit LDA/CCSD(T) ist nur 0,01 kcal/mol größer als mit PBE/CCSD(T). Dies ist recht bemerkenswert, da reines LDA zwei- bis viermal schlechtere Ergebnisse liefert als reines PBE; Bindungslängen werden um ungefähr um 0,4 Å unterschätzt, während Dissoziationsenergien um Faktoren von 2 – 10 und harmonische Wellenzahlen um Faktoren von 1,5 – 4 überschätzt werden. Das bedeutet, daß die Beimischung von langreichweitigem CCSD(T) die Werte der Bindungslängen und harmonischen Wellenzahlen um eine Größenordnung verbessert, die der Dissoziationsenergien sogar noch mehr.

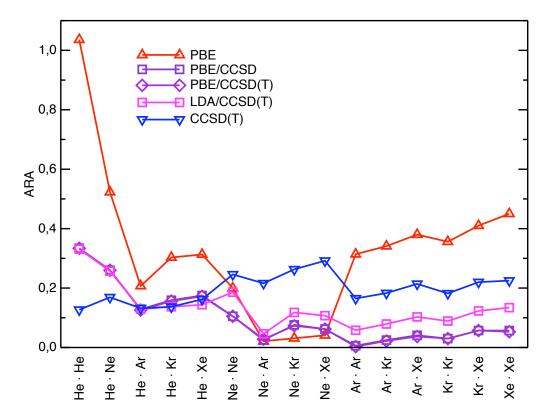
Die Hauptaussagen der letzten Abschnitte, daß LDA/CCSD(T) und PBE/CCSD(T)



**Abbildung 4.8:** Absolute relative Abweichungen der Dissoziationsenergien von  $Eg \cdot Eg'$  (Eg, Eg' = He, Ne, Ar, Kr und Xe) aus PBE-, PBE/CCSD-, PBE/CCSD(T)-, LDA/CCSD(T)-und CCSD(T)-Rechnungen mit (aug-)cc-pVTZ-Basis.

sehr ähnlich und daß PBE/CCSD und PBE/CCSD(T) sogar fast identisch sind, gehen auch klar aus den Abbildungen 4.7, 4.8 und 4.9 hervor: Die Kurven von LDA/CCSD(T) und PBE/CCSD(T) liegen dicht beieinander und die PBE/CCSD(T)-Kurve verdeckt die PBE/CCSD-Kurve quasi vollständig.

Als nächstes soll betrachtet werden, welcher Effekt erzielt wird, wenn man in der PBE/CCSD(T)-Methode den kurzreichweitigen DFT-Austausch durch den kurzreichweitigen, nichtlokalen Austausch ersetzt, was zur sogenannten PBE(c)/CCSD(T)-Methode führt. Die Resultate sind hier weniger gut. Die MAA von  $R_{\rm e}$ ,  $D_{\rm e}$  und  $\omega_{\rm e}$  sind mit 0.27 Å, 0.11 kcal/mol und 12 cm<sup>-1</sup> teilweise sogar schlechter als diejenigen von reinem PBE, immerhin sind die  $\sigma(\Delta)$  mit 0,06 Å, 0,08 kcal/mol und 2 cm<sup>-1</sup> deutlich kleiner als bei PBE. Dies bestätigt einmal mehr die bekannte Tatsache, daß die Behandlung von Austausch und Korrelation auf DFT-Level bessere Ergebnisse liefert als die Kombination von nichtlokalem Hartree-Fock-Austausch mit lokaler DFT-Korrelation. Die Beschreibung ist in Wirklichkeit sogar so schlecht, daß die Minima der Edelgasdimer-Potentialkurven von reiner DFT-Korrelation in Verbindung mit ex-

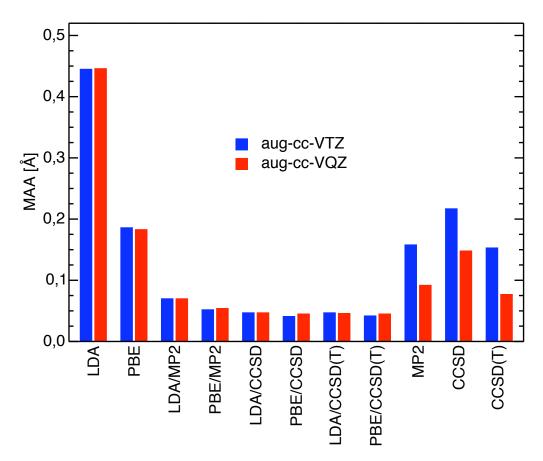


**Abbildung 4.9:** Absolute relative Abweichungen der harmonischen Wellenzahlen von Eg  $\cdot$  Eg' (Eg, Eg' = He, Ne, Ar, Kr und Xe) aus PBE-, PBE/CCSD-, PBE/CCSD(T)-, LDA/CCSD(T)- und CCSD(T)-Rechnungen mit (aug-)cc-pVTZ-Basis.

aktem Austausch überhaupt nicht reproduziert werden.

Die Basissatzabhängigkeit der Ergebnisse aus reinen Dichtefunktionalrechnungen ist erwartungsgemäß sehr schwach: Die MAA der Bindungslängen ändern sich beim Übergang von der aug-cc-pVTZ-Basis zur aug-cc-pVQZ-Basis um nicht mehr als 0,003 Å (vergleiche dazu Tabellen A.18 und A.19 sowie Abbildung 4.10), die der Dissoziationsenergien um nicht mehr als 0,003 kcal/mol (vergleiche dazu Tabellen A.20 und A.21 sowie Abbildung 4.11) und die der harmonischen Wellenzahlen um weniger als 1 cm<sup>-1</sup> (vergleiche dazu Tabellen A.22 und A.23 sowie Abbildung 4.12). Auch die  $\sigma(\Delta)$  ändern sich nur geringfügig.

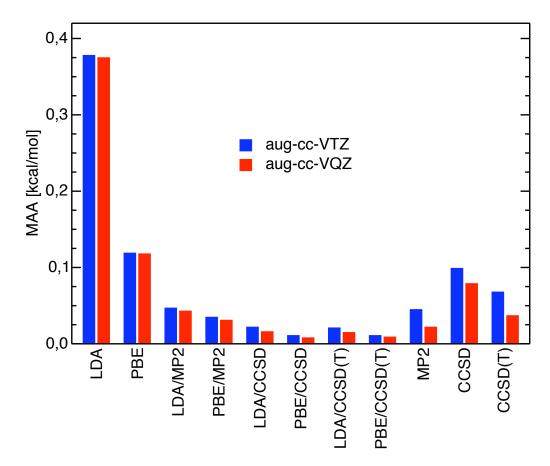
Im Gegensatz dazu ändern sich die entsprechenden MAA im Fall der reinen ab-initio-Methoden um  $\approx 0.07$  Å, um 0.02-0.03 kcal/mol und um 2-3 cm $^{-1}$ . Insbesondere die MAA von CCSD(T) halbieren sich ungefähr, wenn die Basissatzqualität von aug-cc-pVTZ auf aug-cc-pVQZ verbessert wird. Fast in gleichem Maße werden die CCSD(T)-Ergebnisse systematischer:  $\sigma(\Delta)$  verringert sich beim Übergang von aug-cc-pVTZ auf aug-cc-pVQZ auf 50-60 % seines ursprünglichen Wertes.



**Abbildung 4.10:** Mittlere absolute Abweichungen der Bindungslängen [Å] von Eg · Eg' (Eg, Eg' = He, Ne, Ar, Kr und Xe) für DFT (DFT = LDA, PBE), MP2, CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden DFT/ab-initio-Hybridmethoden mit aug-cc-pVTZ- und aug-cc-pVQZ-Basis.

Die Basissatzabhängigkeit der Hybridmethoden ist nur geringfügig größer als die der Dichtefunktionalmethoden. Gleichzeitig übertrifft ihre Genauigkeit für die hier betrachteten Basissätze die Genauigkeit der ab-initio-Methoden, sogar diejenige von CCSD(T) mit aug-cc-pVQZ-Basissatz. Für die Dissoziationsenergien sind die Fehler der Hybridmethoden systematischer als die CCSD(T)-Fehler – mit aug-cc-pVQZ-Basis ist  $\sigma(\Delta)$  von DFT/CC zwei- bis dreimal kleiner als  $\sigma(\Delta)$  von CCSD(T). Für Bindungslängen beziehungsweise harmonische Wellenzahlen ist es allerdings umgekehrt – dort sind die  $\sigma(\Delta)$  der Hybridmethoden über doppelt so groß beziehungsweise bis zu sechsmal größer als die entsprechenden CCSD(T)-Werte.

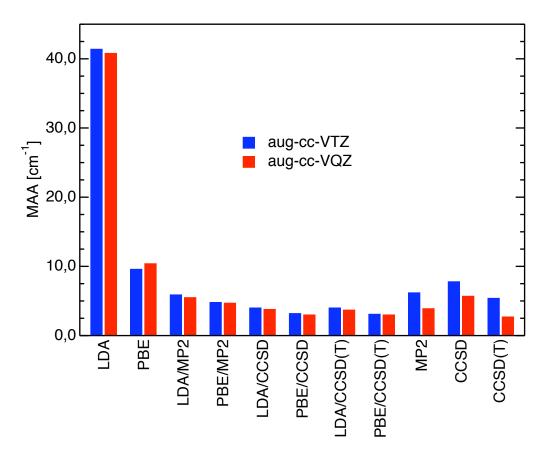
Im folgenden Abschnitt soll erörtert werden, wie empfindlich die DFT/ab-initio-Ergebnisse bezüglich Änderungen des Kopplungsparameters  $\mu$  sind. Die Tabellen A.24 beziehungsweise A.25 zeigen die Ergebnisse von PBE/CCSD(T)-Rechnungen mit aug-cc-pVTZ- beziehungsweise aug-cc-pVQZ-Basis und einem gemittelten Wert von  $\overline{\mu} = 0,29095$  für alle Eg-Eg'-Dimere. Im Vergleich mit den entsprechenden Ergeb-



**Abbildung 4.11:** Mittlere absolute Abweichungen der Dissoziationsenergien [kcal/mol] von Eg  $\cdot$  Eg' (Eg, Eg' = He, Ne, Ar, Kr und Xe) für DFT (DFT = LDA, PBE), MP2, CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden DFT/ab-initio-Hybridmethoden mit aug-cc-pVTZ- und aug-cc-pVQZ-Basis.

nissen aus den Tabellen A.18 – A.22 erkennt man, daß zwar die Einzelergebnisse für  $R_{\rm e},\,D_{\rm e}$  beziehungsweise  $\omega_{\rm e}$  um bis zu 0,13 Å bei He · Ne, 0,05 kcal/mol bei Xe · Xe beziehungsweise 8 cm<sup>-1</sup> bei Ne · Ne variieren, die mittleren Fehler hingegen recht stabil sind. So ändern sich die MAA von  $R_{\rm e}$  und  $\omega_{\rm e}$  nur geringfügig, einzig die MAA von  $D_{\rm e}$  verschlechtert sich um ungefähr 0,007 kcal/mol auf 0,016 kcal/mol (vergleiche Tabellen A.21 und A.25). Dies liegt daran, daß die Abweichungen für einige Moleküle größer, für andere wiederum kleiner werden. Insgesamt scheinen die DFT/ab-initio-Ergebnisse nicht allzu empfindlich gegenüber moderaten Änderungen von  $\mu$  zu sein.

Es stellt sich die Frage, warum PBE/CCSD(T) für Edelgasdimere derart gute Ergebnisse liefert. Eine einfache Mischung von PBE und CCSD(T) würde nicht zum Ziel führen, da PBE beziehungsweise CCSD(T) bei Verwendung einer aug-cc-pVTZ-Basis die Bindungsstärke um einen Faktor 2,0 beziehungsweise 1,2 unterschätzen (siehe Tabelle A.18). Gleichzeitig wird die Bindungslänge durch beide Methoden überschätzt



**Abbildung 4.12:** Mittlere absolute Abweichungen der harmonischen Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>] von Eg · Eg' (Eg, Eg' = He, Ne, Ar, Kr und Xe) für DFT (DFT = LDA, PBE), MP2, CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden DFT/ab-initio-Hybridmethoden mit aug-cc-pVTZ- und aug-cc-pVQZ-Basis.

(siehe Tabelle A.20). Der springende Punkt ist, daß die Mischung nicht einfach additiv durchgeführt wird, sondern mit Hilfe der Aufspaltung von  $1/r_{ij}$  in kurz- und langreichweitige Anteile. Zum einen ist kurzreichweitige Dichtefunktionaltheorie genauer als die Standardversion derselbigen, die man auf die gesamte interelektronische Wechselwirkung anwendet. Zum anderen aber sind langreichweitige ab-initio-Methoden weniger basissatzabhängig als reine ab-initio-Methoden, die den interelektronischen Cusp voll beschreiben müssen.

Am Beispiel von Ar  $\cdot$  Ar soll dies etwas näher diskutiert werden. Dazu trennt man die PBE/CCSD- beziehungsweise CCSD-Bindungsenergie von Ar  $\cdot$  Ar bei zwei unterschiedlichen Kernabständen R in die einzelnen Energiebeiträge auf, indem die Korrelationsenergie in Paarbeiträge aus an Atomen lokalisierten Orbitalen aufgespalten wird.

Bei Ar · Ar am Gleichgewichtsabstand sieht man, daß in einer Standard-CCSD-

**Tabelle 4.1:** Aufspaltung der Beiträge der Bindungsenergie von  $Ar \cdot Ar$  in Anteile der intraatomaren und interatomaren Korrelationsenergie und der SCF-Energie. Die aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ-Ergebnisse sind in der Form ...  $/ \dots$  gegeben.

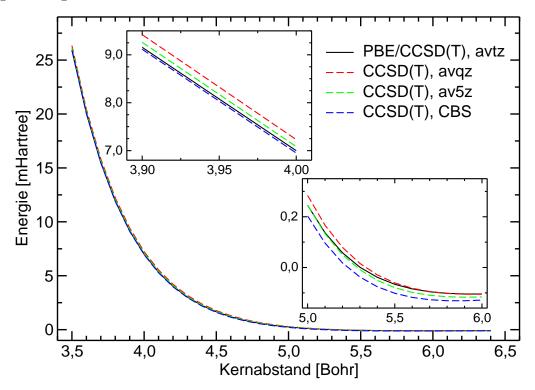
		$R = R_{\rm e}$	$R = 1,25 \cdot R_{\rm e}$
PBE/CCSD	Intraatomar	0,016 / 0,017	0,006 / 0,007
	Interatomar	-0,298 / -0,308	-0,127 / -0,132
	DFT/HF	-0,011 / 0,001	-0,019 / -0,016
CCSD	Intraatomar	0,131 / 0,133	0,024 / 0,026
	Interatomar	-0,528 / -0,566	-0,117 / -0,123
	HF	0,267 / 0,270	0,008 / 0,008

Rechnung der Hauptbeitrag der (anziehenden) Korrelation aus interatomaren Paaren stammt, wohingegen die intraatomare Korrelation abstoßend wirkt und um den Faktor 4 kleiner ist. Eine ähnliche Analyse für gemischte PBE/CCSD-Rechnungen zeigt, daß die explizit behandelte intraatomare, kurzreichweitige Korrelation nahezu komplett abgedämpft ist – sie ist eine Größenordnung kleiner als im CCSD-Fall, daß aber auch der interatomare Anteil signifikant reduziert ist, und zwar um den Faktor 2. Diese Tatsache ist wichtig, weil für die Basissatzabhängigkeit der vollen CCSD-Rechnung hauptsächlich der interatomare Anteil der Korrelationsenergie verantwortlich ist. Beschränkt man sich nun auf die langreichweitige Wechselwirkung, wird nicht nur die explizit behandelte interatomare Korrelation verringert, sondern auch der relative Einfluß von Basissatzeffekten, siehe Tabelle 4.1.

Dazu muß  $\mu$  natürlich in geeigneter Weise gewählt werden. Es sollte zum einen so klein sein, daß DFT zur interatomaren Bindungsenergie beitragen kann. Zum anderen aber sollten die ab-initio-Methoden bei größeren Bindungslängen (wo die interatomare Überlappung vernachlässigbar wird und aufgrund dessen lokale und semilokale Funktionale keine Beiträge liefern können) die gesamte Beschreibung der Wechselwirkung übernehmen. Mit obiger Wahl von  $\mu=0,28174$  scheinen diese Bedingungen einigermaßen erfüllt zu sein (siehe Tabelle 4.1). Bei  $R=1,25\,R_{\rm e}$ , wo die HF-Abstoßung um eine Größenordnung kleiner ist als die interatomare Korrelation (bei  $R_{\rm e}$  ist sie nur um den Faktor 2 kleiner!) sind die explizit behandelten interatomaren Korrelationsbeiträge und die Basissatzabhängigkeit der PBE/CCSD-Rechnungen sehr ähnlich zu denen der vollen CCSD-Rechnungen.

Für Ne  $\cdot$  Ne soll nun geprüft werden, ob die Beschreibung der Edelgasdimere durch Hybridmethode auch für Kernabstände weitab des Minimums gute Ergebnisse liefert.

Da hier über einen großen Bereich von Kernabständen untersucht wird, verwendet man dieses Mal nicht  $\mu=0,34240$ , welcher Wert ja vor allem auf den Gleichgewichtsabstand zugeschnitten war, sondern den Standardwert von  $\mu=0,5$ . In Abbildung 4.13 sieht man einen Ausschnitt aus der CP-korrigierten Potentialkurve des Neondimers zwischen 3,5 und 6,4 Bohr, berechnet mit verschiedenen Methoden und Basissätzen. Teile der Potentialkurve wurden dabei vergrößert. Dadurch erkennt man, daß PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis im Bereich des (sehr schwach ausgeprägten) Minimums ungefähr CCSD(T)-Ergebnisse mit aug-cc-pVQZ-Basis reproduzieren kann, und daß sich die Kurve für kürzere Bindungslängen sogar dem CCSD(T)-Basissatzlimit (CBS[45]) annähert. PBE/CCSD(T) liefert demnach auch in Bereichen fern vom Minimum überzeugende Ergebnisse.



**Abbildung 4.13:** CP-korrigierte Potentialkurve des Neondimers für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis sowie für CCSD(T) mit aug-cc-pVQZ-Basis, aug-cc-pV5Z-Basis und am Basissatzlimit (mit Vergrößerung zweier Ausschnitte).

Auch für den Fall von offenschaligen, schwach gebundenen Systemen wurde das neue Funktional überprüft, und zwar am Beispiel der Alkalimetall-Edelgas-Dimere [GWS+06]. In diesem Fall mußten statt spinunpolarisierten Dichtefunktionalen Spindichtefunktionale verwendet werden. Wie im vorhergehenden Fall der Edelgasdimere wurden für alle Moleküle Am · Eg (Am = Li – Cs; Eg = Ne – Xe) die Bindungslängen  $R_e$ , die Dissoziationsenergien  $D_e$  und die harmonischen Wellenzahlen  $\omega_e$  berechnet.

Lithium und Natrium wurden mit cc-pVTZ- beziehungsweise cc-pVQZ-Basissätzen [WPD08] behandelt, Neon und Argon mit den entsprechenden aug-cc-pVTZ- beziehungsweise aug-cc-pVQZ-Basissätzen. Für die schwereren Elemente kamen relativistische small-core-Pseudopotentiale [PFG $^+$ 03, LSMS05] zum Einsatz, im Fall von Krypton und Xenon mit den zugehörigen aug-cc-pVTZ-Basissätzen beziehungsweise aug-cc-pVQZ-Basissätzen, im Fall von Rubidium und Cäsium mit den spdf- beziehungsweise spdfg-Funktionen der zugehörigen Basissätze. Da für Kalium nur spdf-Funktionen angegeben waren, wurde bei Rechnungen mit größerer Basis eine g-Funktion mit dem Exponenten 0,1722 addiert (dieser Wert entstammt der cc-pV5Z-Basis von Natrium und ist dort der Exponent der diffusesten g-Funktion). Die Basissätze von triple- $\zeta$ -beziehungsweise triple-triple

In den langreichweitigen Korrelationsrechnungen mit CCSD(T) wurde nur die Valenzschale der Edelgasatome korreliert. Da bei den Alkalimetallen die Rumpf-Valenz-Korrelation eine wichtigere Rolle spielt, mußte hier auch die darunterliegende Schale korreliert werden (outer core correlation). Als Vergleichswerte dienten, wofern vorhanden, experimentelle Daten [BM01, Aue74, LABM+80, SZ03, BKZ91, BZB92, BZ96, BP68]. Zusätzlich wurden für die Lithium- und Natriumverbindungen im Rahmen der Veröffentlichung dieser Ergebnisse CBS[45]-Referenzwerte erzeugt (Li und Na sind bis dato die einzigen Alkalimetalle, für die korrelationskonsistente Basissätze verfügbar sind). Die resultierenden theoretischen Ergebnisse stimmen mit den experimentellen Daten sehr gut überein: Die MAA zwischen experimentellen Daten und CBS[45]-Werten beträgt 0,025 Å für die Bindungslänge und 0,01 kcal/mol für die Dissoziationsenergie.

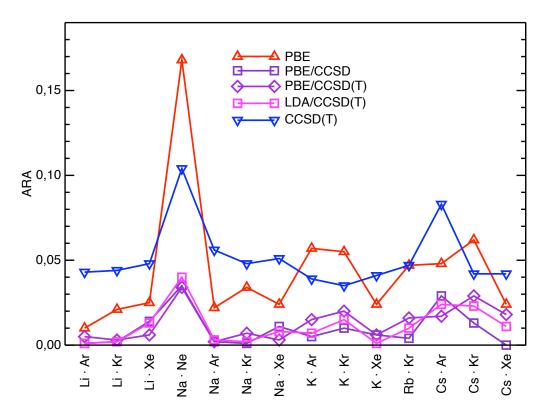
Zunächst sollen die Ergebnisse der gemischten PBE/CCSD(T)-Methode (Basis A) bei  $\mu=0,5$  mit den reinen Grenzfällen PBE und CCSD(T) verglichen werden. Die Bindungslängen  $R_{\rm e}$ , Dissoziationsenergien  $D_{\rm e}$  und harmonischen Wellenzahlen  $\omega_{\rm e}$  sind in den Tabellen A.26 – A.31 in der ersten, dritten und fünften Spalte zu finden; die Qualität dieser Ergebnisse kann dann anhand der theoretischen und experimentellen Referenzwerte in der sechsten und siebten Spalte bewertet werden.

Man erkennt, daß die PBE/CCSD(T)-Ergebnisse verglichen mit dem Experiment Abweichungen von  $\approx 0.07$  Å bei den Bindungslängen, von 0.013 kcal/mol bei den Dissoziationsenergien und von 1 cm<sup>-1</sup> bei den harmonischen Wellenzahlen aufweisen. Die maximalen Abweichungen sind 0.18 Å für  $R_{\rm e}$  (Na · Ne) und 0.068 kcal/mol für  $D_{\rm e}$  (Na · Xe – allerdings hat dieses Molekül eine ziemlich große experimentelle Unsicherheit).

Der Vergleich mit den theoretischen Referenzwerten bietet mit MAA von  $\approx 0.04$  Å bei den Bindungslängen, 0,006 kcal/mol bei den Dissoziationsenergien und < 1 cm<sup>-1</sup> bei den harmonischen Wellenzahlen ein noch erfreulicheres Bild. Die maximalen Abweichungen für  $R_{\rm e}$  ( $\approx 0.1$  Å) treten bei den sehr schwach gebundenen Neonverbindungen auf; die größten Abweichungen von  $D_{\rm e}$  findet man innerhalb der Xenonverbindungen, das heißt, der Komplexe mit den größten Absolutwerten von  $D_{\rm e}$  ( $\approx 0.02$  kcal/mol, was viel kleiner ist als die entsprechende Abweichung vom Experiment). Auch  $\sigma(\Delta)$  geht für Bindungslängen und Dissoziationsenergien um einen Faktor von  $\approx 2$  zurück. Man beachte, daß die sr-PBE/lr-CCSD(T)-Werte nicht einfach nur eine Interpolation zwischen den Ergebnissen der limitierenden Methoden sind: während die  $R_{\rm e}$ -Werte der gemischten Methode sich meistens zwischen den PBE- und CCSD(T)-Limits befinden, liegen deren  $D_{\rm e}$ -Werte oft oberhalb derjenigen für PBE und CCSD(T). Die Tatsache, daß die Standardabweichung der Fehler  $\sigma(\Delta)$  für PBE/CCSD(T) deutlich kleiner ist als diejenige für CCSD(T) (und erst recht als die für PBE), erhärtet diese Behauptung.

Daher ist die Hybridmethode sowohl der reinen PBE- als auch der reinen CCSD(T)-Methode überlegen, siehe auch Abbildungen 4.14 und 4.15. Erstere führt zu MAA von  $\approx 0.32~(0.23)$  Å für  $R_{\rm e}$ ,  $\approx 0.063~(0.054)$  kcal/mol für  $D_{\rm e}$  und 5,3 (3,1) cm<sup>-1</sup> für  $\omega_{\rm e}$  bezüglich der theoretischen (experimentellen) Referenzdaten; obwohl diese Werte viel kleiner sind als erwartet (und ohnehin um bis zu einer Größenordnung kleiner als die LDA-Fehler), sollte man sich der Tatsache bewußt sein, daß der Fehler der  $D_{\rm e}$ -Werte ziemlich unsystematisch ist – die Neonverbindungen sind um den Faktor vier bis fünf zu stark, die Kryptonverbindungen um bis zu 40 % zu schwach gebunden. Reine CCSD(T)-Rechnungen liefern bezüglich theoretischer (experimenteller) Referenzdaten MAA von  $\approx 0.27~(0.27)$  Å für  $R_{\rm e}$ ,  $\approx 0.045~(0.064)$  kcal/mol für  $D_{\rm e}$  und 3,2 (3,3) cm<sup>-1</sup> für  $\omega_{\rm e}$ . Wegen der begrenzten Größe der Basis sind diese Abweichungen nicht besser als diese (wie im letzten Abschnitt schon angedeutet).

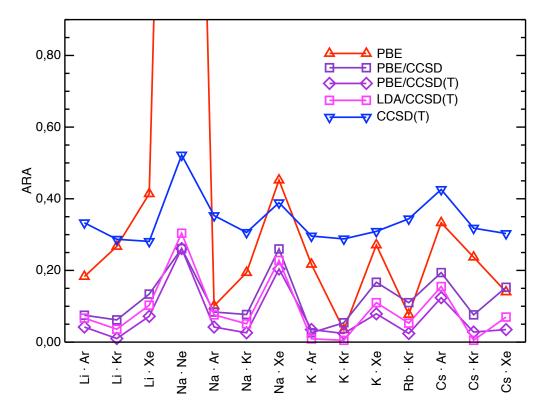
Eine Verbesserung der Basissatzqualität ergibt ein verändertes Bild. Mit Basis B sind die CCSD(T)-Ergebnissen den PBE-Ergebnissen überlegen. Während MAA und  $\sigma(\Delta)$  bei PBE im wesentlichen unverändert bleiben, verringern sich die mittleren absoluten Abweichungen der Bindungslängen, Dissoziationsenergien und harmonischen Wellenzahlen von den CCSD(T)/CBS[45]-Werten und die entsprechenden  $\sigma(\Delta)$  auf 0,142 (0,062) Å, 0,023 (0,013) kcal/mol und 1,8 (0,3) cm<sup>-1</sup>. Sie sind also nur etwa halb so groß wie die Werte mit Basis A; die MAA und  $\sigma(\Delta)$  bezüglich experimenteller Daten verbessern sich fast im selben Maße.



**Abbildung 4.14:** Absolute relative Abweichungen der Bindungslängen der Alkalimetall-Edelgas-Dimere von experimentellen Werten aus PBE-, PBE/CCSD-, PBE/CCSD(T)-, LDA/CCSD(T)- und CCSD(T)-Rechnungen mit Basis A.

Im Vergleich dazu sind MAA und  $\sigma(\Delta)$  der PBE/CCSD(T)-Ergebnisse durch  $\approx 0.07$  (0.01) Å für  $R_{\rm e}$ ,  $\approx 0.015$  (0.001) kcal/mol für  $D_{\rm e}$  und 0.5 (0.3) cm<sup>-1</sup> für  $\omega_{\rm e}$  gegeben. Das bedeutet, daß  $R_{\rm e}$  mit quadruple- $\zeta$ -Basis etwa 0.03 Å schlechter ist als mit triple- $\zeta$ -Basis, wohingegen sich die Qualität von  $D_{\rm e}$  beziehungsweise  $\omega_{\rm e}$  nur unwesentlich ändert. Zugegebenermaßen sieht die Basissatzabhängigkeit von  $D_{\rm e}$  und  $\omega_{\rm e}$  besser aus, als sie tatsächlich ist, weil die Werte für den kleineren Basissatz im Schnitt kleiner als der Referenzwert und für den größeren im Schnitt größer sind – die mittlere Abweichung ändert nämlich ihr Vorzeichen. Außerdem verbessern sich manche Werte, während sich manche verschlechtern, was die Änderung der MAA auch "künstlich" verringert. Nichtsdestoweniger übertrifft die gemischte Methode die reinen Grenzfälle auch für die größere Basis B an Genauigkeit.

Die größere Basissatzabhängigkeit der reinen CCSD(T)-Ergebnisse kommt nicht überraschend, da man weiß, daß die Dispersionsenergie nur sehr langsam mit der Basisatzgröße konvergiert. Insbesondere werden Polarisationsfunktionen mit hohen Drehimpulsquantenzahlen benötigt. Als direkte Folge daraus sind mit kleinerer Basis erhaltene CCSD(T)-Resultate noch ziemlich weit vom Basissatzlimit entfernt. Die Basissatzab-



**Abbildung 4.15:** Absolute relative Abweichungen der Dissoziationsenergien der Alkalimetall-Edelgas-Dimere von experimentellen Werten aus PBE-, PBE/CCSD-, PBE/CCSD(T)-, LDA/CCSD(T)- und CCSD(T)-Rechnungen mit Basis A.

hängigkeit der PBE/CCSD(T)-Methode ist kleiner, weil nicht nur die intraatomare, sondern teilweise auch die interatomare Wechselwirkung von DFT beschrieben wird. Der günstige Einfluß der geringen Basissatzabhängigkeit von PBE wird allerdings dadurch, daß sich die PBE/CCSD(T)-Dissoziationsenergien auf kürzere Bindungslängen (und damit größere Korrelationsenergien) als die CCSD(T)-Dissoziationsenergien beziehen, zu einem kleinen Teil wieder zunichte gemacht.

Natürlich will die Wahl des Kopplungsparameters gut überlegt sein. Wie fast immer in dieser Arbeit basieren die eben präsentierten Ergebnisse auf Rechnungen mit  $\mu=0,5$ . Diese Wahl ist der Tatsache geschuldet, daß  $\mu$  weder zu klein noch zu groß sein sollte, um einerseits keinen allzu großen Genauigkeitsverlust verglichen mit CCSD(T) hinnehmen zu müssen und andererseits die Basissatzabhängigkeit so klein wie möglich zu halten. Es stellt sich jedoch heraus, daß die Ergebnisse in einem gewissen Bereich nicht übermäßig empfindlich bezüglich einer Variation von  $\mu$  sind. PBE/CCSD(T)-Rechnungen mit einem Kopplungsparameter von  $\mu=0,4$  (was ziemlich genau zwischen  $\mu=0,5$  und dem für die Edelgasdimere verwendeten gemittelten Kopplungsparameter  $\overline{\mu}=0,29095$  liegt) und Basis A zeigen MAA bezüglich theoretischer (experimenteller)

Referenzwerte von 0,07 (0,12) Å für  $R_{\rm e}$  und von 0,009 (0,019) kcal/mol für  $D_{\rm e}$ .

Um zu prüfen, wie eine Reduktion der Qualität der Methode die Ergebnisse beeinflußt, wurden zum einen reine Methoden wie LDA und CCSD untersucht, (erste und vierte Spalte der Tabellen A.26 – A.31). Zum anderen wurde die Qualität der Hybridmethode einerseits auf PBE/CCSD- und andererseits auf LDA/CCSD(T)-Niveau verringert, die Ergebnisse findet man in den zweiten und dritten Spalten der Tabellen A.26 – A.31. Der Vollständigkeit halber sind dort auch LDA/CCSD-Ergebnisse aufgeführt. Erwartungsgemäß sind Dreifachanregungen in Standard-CCSD(T) überaus wichtig – Weglassen derselben verschlechtert MAA und  $\sigma(\Delta)$  von  $R_{\rm e}$  jeweils um etwa 0,2 Å, von  $D_{\rm e}$  im Schnitt um ungefähr 0,02 kcal/mol. Im Gegensatz dazu ist die Wirkung der Dreifachanregungen in sr-DFT/lr-ab-initio-Rechnungen deutlich kleiner, nämlich kleiner als 0,02 Å für  $R_{\rm e}$  und etwa 0,008 kcal/mol für  $D_{\rm e}$ . Aber auch die Substitution des PBE-Funktionals durch das LDA-Funktional berührt die sr-DFT/lr-ab-initio-Ergebnisse kaum: die MAA von  $R_{\rm e}$  ändert sich um rund 0,01 Å, die von  $D_{\rm e}$  nur um 0,004 kcal/mol – Dies ist umso bemerkenswerter, als die MAA von  $R_{\rm e}$  beziehungsweise von  $D_{\rm e}$  mit reinem LDA zehnmal beziehungsweise fünfmal so groß ist wie mit PBE.

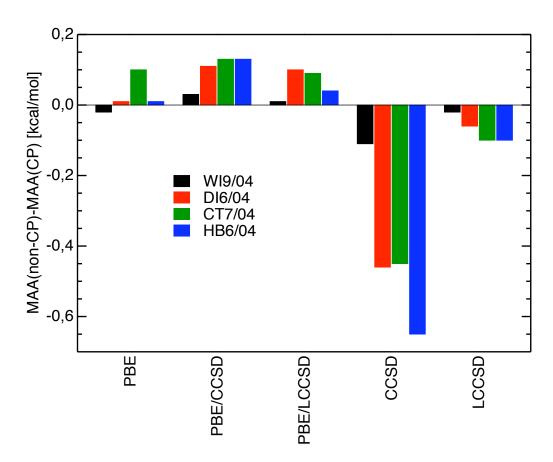
Ein weiterer Testsatz für Dispersionswechselwirkungen ist der WI9/04-Datensatz von Zhao und Truhlar. Die Ergebnisse für diesen findet man in Tabelle A.32. Auf dem höchsten ab-initio-Korrelationslevel, nämlich CCSD(T), zeigt die gemischte Hybridmethode PBE/CCSD(T) eine MAA von den Referenzwerten Zhaos und Truhlars, die beinahe doppelt so groß ist wie diejenige der Standard-CCSD(T)-Methode (0,07 vs. 0,04 kcal/mol). Man muß jedoch anmerken, daß ein Teil der Referenzwerte mit Hilfe des W1-Schemas berechnet wurde, das zur Extrapolation der CCSD-Werte reduzierte triple- $\zeta$  und quadruple- $\zeta$ -Basissätze und für die Extrapolation der Tripelkorrekturen höchstens triple- $\zeta$ -Basissätze einsetzt. Daher waren etliche der Referenzdissoziationsenergien sogar kleiner als die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen CCSD(T)-Werte mit aug-cc-pVQZ-Basis. Diese Referenzwerte wurden daher durch selbst berechnete Werte ersetzt, und zwar durch CBS[34]-Werte (eine Erklärung von CBS[34] findet sich zu Beginn von Abschnitt 4.2.1). Dies führt zu einer verbesserten Performanz des gemischten PBE/CCSD(T)-Schemas; mit aug-cc-pVTZ-Basis ist dessen MAA von 0,05 kcal/mol nun nahezu identisch mit der von reinem CCSD(T), seine MARA von 0,10 ist sogar weniger als halb so klein. Unnötig zu erwähnen, daß die gemischte Methode viel besser ist als der andere limitierende Fall, nämlich reines PBE: MAD und MARA sind beide ungefähr um den Faktor 6 kleiner.

Wie schon weiter oben am Beispiel der Edelgasverbindungen demonstriert wurde, sind

die Hybridmethoden nur schwach vom verwendeten langreichweitigen ab-initio-Schema abhängig. Auch für den WI9/04-Datensatz trifft dies zu: die MAA für PBE/MP2, PBE/CCSD und PBE/CCSD(T) liegen alle zwischen 0,03 und 0,05 kcal/mol, die MAA von reinem MP2, CCSD und CCSD(T) dagegen im weitaus größeren Bereich von 0,05 – 0,15 kcal/mol. Die Tatsache, daß Ergebnisse des Hybridschemas weniger empfindlich auf die Wahl der ab-initio-Methode reagieren als die Ergebnisse der Standardverfahren, spiegelt sich auch darin wieder, daß sich die MAA im Standard-ab-initio-Fall um 0,03 – 0,04 kcal/mol verschlechtern, wenn man kanonisches MP2 oder CCSD durch die entsprechenden lokalen Methoden ersetzt, während es im gemischten Fall nicht mehr als 0,01 kcal/mol sind. Dies sollte jedoch nicht zu der Annahme verleiten, daß langreichweitige ab-initio-Korrelation im Rahmen des gemischten Schemas unwichtig sei, was keinesfalls stimmt: Vernachlässigung der langreichweitigen ab-initio-Korrelationsbeiträge in einem PBE/HF-Schema führt zu einem Anwachsen der MAA um mehr als einen Faktor von 10, die meisten Komplexe sind sogar – wie bei reinem HF – ungebunden.

Wendet man sich nun von der Methodenabhängigkeit zu dem Einfluß der Einteilchenbasis, so stellt man fest, daß die gemischten Methoden auch ziemlich unempfindlich gegenüber BSSE sind. In Abbildung 4.16 ist gezeigt, daß CP-Korrekturen für PBE/CCSD nur wenig größer sind als für LCCSD, also um einen Faktor 4 kleiner als für reines CCSD. Die Gründe sind für PBE/CCSD und LCCSD freilich verschieden. Während in LCCSD die Anregungen, die zum BSSE führen, explizit eliminiert sind, behandelt PBE/CCSD die kurzreichweitigen Korrelationseffekte (die mit ab-initio-Methoden große Basissätze erfordern und zu BSSE neigen) auf DFT-Niveau, wo die Basisatzabhängigkeit moderat ist. Der schwache Einfluß von BSSE im Hybridschema steht mit Gerbers und Ángyáns Befunden zu van-der-Waals-Molekülen [GÁ07] im Einklang.

Betrachten wir nun den WI8/06-Testsatz von Hobza (Tabelle A.36). Als Vergleich wurden, wie auch für alle anderen Testsätze von Hobza, die basissatzextrapolierten MP2-Werte (CBS[45]) aus Referenz [MW08] herangezogen, den momentan besten verfügbaren MP2-Werten. Um den Einfluß von Korrelationseffekten höherer Ordnung zu bewerten, sind auch die Differenzen zwischen den CCSD(T)- und MP2-Ergebnissen aus Referenz [JŠČH06] angegeben. Weil letztere unterschiedliche Basissatzqualität für unterschiedliche Moleküle aufweisen, wurden sie nicht für die Berechnung der MAA, MARA und  $\sigma(\Delta)$  verwendet. Erwartungsgemäß versagen für WI8/06 sowohl reines DF-PBE als auch reines DF-HF vollständig – in vielen Fällen stimmt nicht ein-



**Abbildung 4.16:** Differenz zwischen der mittleren absoluten Abweichung ohne und mit Verwendung der CP-Korrektur.

mal das Vozeichen. Die maximalen Fehler – verglichen mit dem Basissatzlimit von MP2 – treten für das Adenin-Thymin-Dimer (stacked) auf; sie betragen fast 13 beziehungsweise mehr als 17 kcal/mol. (Diese Werte wären etwa 3 kcal/mol kleiner, wenn man mit CCSD(T) vergliche.) Die MAA für beide Methoden sind circa halb so groß, nämlich 6 und  $\approx 9$  kcal/mol;  $\sigma(\Delta)$  liegt bei ungefähr 4 beziehungsweise 6 kcal/mol. Anwendung der gemischten DF-PBE/DF-HF-Methode führt zu keiner Verbesserung: MAA und  $\sigma(\Delta)$  liegen zwischen denen der Grenzmethoden. Daraus geht klar hervor, daß langreichweitige Korrelation hier essentiell ist. Mit DF-LMP2 sinkt die maximale Abweichung bezüglich des MP2-Basissatzlimits auf 1,7 kcal/mol. Auch die MAA und  $\sigma(\Delta)$  der DF-LMP2-Methode von 0,56 und 0,50 kcal/mol sind bedeutend besser als bei DF-PBE, DF-HF und DF-PBE/DF-HF. Wegen des begrenzten Basissatzes sind die DF-LMP2-Werte durchgehend kleiner als die CBS-Referenzwerte. Da die CC-Korrekturen größtenteils negativ sind, heben sich Basissatzfehler und Vernachlässigung von Korrelationsbeiträgen höherer Ordnung teilweise auf.

Für DF-PBE/DF-LMP2 ist die Situation vergleichbar mit DF-LMP2; für das Indol-

Benzol-Dimer (stacked) tritt eine maximale Abweichung vom MP2-Basissatzlimit von 1,1 kcal/mol auf; die MAA wird leicht besser als mit DF-LMP2,  $\sigma(\Delta)$  leicht schlechter. Die Beimischung von kurzreichweitigem PBE sollte sich in zweifacher Hinsicht auswirken. Erstens sollte sie den Basissatzfehler von DF-LMP2 abmildern und zweitens kurzreichweitige Korrelationseffekte höherer Ordnung einschließen. In der Tat nehmen die DF-PBE/DF-LMP2 Dissoziationsenergien im Vergleich zu DF-LMP2 meistens zu und stimmen so besser mit dem MP2-Basissatzlimit überein. Der erste der beiden Effekte wird also wirklich beobachtet, wenngleich die gemischte Methode auch zur Überschätzung neigt. Auf der anderen Seite gibt es Fälle (Benzol- und Pyridindimer, Indol·Benzol), wo große CCSD(T)-Korrekturen den Basissatzeffekt um etwa 2 kcal/mol überkompensieren: hier liefert DF-PBE/DF-LMP2 tatsächlich eine Verringerung der Dissoziationsenergie gegenüber DF-LMP2, wie es auch sein sollte, die Größe der Verringerung wird allerdings unterschätzt.

### 4.3.2 Multipol-Multipol-Wechselwirkungen

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wurden anhand des DI6/04-Testsatzes [ZT05] untersucht, die Ergebnisse findet man in Tabelle A.33. Verglichen mit den Referenzwerten von Zhao und Truhlar sind die Ergebnisse der gemischten PBE/CCSD(T) weniger genau als die Standard-CCSD(T)-Werte, und zwar um einen Faktor von etwa 2 bei der MAA und etwa 1,5 bei der MARA. Die Referenzwerte scheinen aber teilweise nur von CCSD(T)/cc-pVTZ-Qualität zu sein. Am Beispiel von CH<sub>3</sub>SH · HCl mit einem Referenzwert von 4,16 kcal/mol wurde diese Vermutung erhärtet. Eine Rechnung auf CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Niveau und Basissatzextrapolation ergab einen neuen Referenzwert von 4,89 kcal/mol. Dieser neue Wert stimmt mit dem PBE/CCSD(T)-Ergebnis von 5,52 kcal/mol deutlich besser überein als der alte. Durch diese Änderung verbessern sich außerdem die PBE/CCSD(T) MAA- und MARA-Werte, so daß die Genauigkeit der gemischten Methode nun die Genauigkeit von CCSD(T) erreicht. Allerdings unterschätzt CCSD(T) die Bindungsenergien, PBE/CCSD(T) überschätzt sie hingegen um bis zu  $\approx 0.5$  kcal/mol. PBE überschätzt sie ebenfalls, die Fehler sind hier aber unsystematischer als bei PBE/CCSD(T).

Am Beispiel von CH<sub>3</sub>Cl·HCl wurde untersucht, welchen Einfluß eine mögliche inkorrekte Beschreibung der intraatomaren Dipole auf den Gesamtfehler hat. Dazu wurden die Dipolmomente mit PBE/CCSD und aug-cc-pVTZ-Basis sowie mit CCSD(T) und aug-cc-pVQZ-Basis berechnet. Die resultierenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung wur-

den verglichen, und es stellte sich heraus, daß sie für PBE/CCSD mit kleiner Basis ungefähr 0,06 kcal/mol größer ist als für CCSD(T) mit großer Basis. Bei korrekter Beschreibung der Dipole von CH<sub>3</sub>Cl und HCl würde die Überschätzung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch die Hybridmethode folglich in die richtige Richtung korrigiert, allerdings nur um ein Fünftel des erforderlichen Werts. Der Großteil des Fehlers scheint hier noch in den interatomaren Beiträgen zu stecken.

Standard-PBE eignet sich für den DI6/04-Datensatz ziemlich gut, da seine MAA und MARA annähernd CCSD(T)- oder PBE/CCSD(T)-Qualität aufweisen, nur die Standardabweichung der Fehler ist größer. Auf der anderen Seite führt nichtlokaler HF-Austausch ohne Korrelationsbeitrag zu ziemlich großen Fehlern, die fast eine Größenordnung über denen von CCSD(T) liegen. Beimischung von PBE hilft ein wenig, aber MAA und MARA sind immer noch um einen Faktor vier bis fünf größer als mit PBE/CCSD(T). Daraus kann man schließen, daß langreichweitige Korrelationseffekte für den DI6/04-Datensatz – ebenso wie für den WI9/04-Datensatz – sehr wichtig sind und nicht vernachlässigt werden können. Nichtsdestoweniger ist das Niveau der langreichweitigen Korrelation kaum ausschlaggebend: MAA und MARA ändern sich nur um 20 – 30 %, wenn man im gemischten Schema CCSD(T) durch CCSD oder MP2 ersetzt. Im Gegensatz dazu rangieren die MAA der Standardmethoden MP2, CCSD und CCSD(T) zwischen 0,06 und 0,74 kcal/mol. Wie beim WI9/04-Datensatz kann man eine leichte Verschlechterung der MAA und MARA feststellen, wenn die lokale Näherung in MP2 und CCSD eingeführt wird, während man für die entsprechenden gemischten Methoden PBE/LMP2 und PBE/LCCSD eine schwache Verbesserung findet.

Wie oben ebenfalls schon diskutiert wurde, sind BSSE-Effekte bei PBE und den gemischten PBE/MP2- und PBE/CCSD-Schemata fast vollständig unterdrückt. Sie sind von der Größe her vergleichbar mit den BSSE-Effekten in lokalen Korrelationsschemata wie LMP2 und LCCSD, während in Standardrechnungen mit MP2 und CCSD Änderungen bis zu 0.5 kcal/mol vorkommen, wie man in Abbildung 4.16 sieht. Wenn CP-Effekte, die bei Rechnungen mit aug-cc-pVTZ-Basis auftreten, Mängel dieser Basis indirekt aufdecken, dann ist die Änderung der Dissoziationsenergie bei Vergrößerung der Basis eher ein direktes Maß für deren Fehler. Die MAA von PBE/CCSD ändert sich nur sehr schwach von 0.28 kcal/mol mit dem aug-cc-pVTZ-Basissatz zu 0.29 kcal/mol mit dem aug-cc-pVQZ-Basissatz, im Gegensatz zur MAA von CCSD  $(0.74 \rightarrow 0.60)$ . Dies zeigt erneut, daß die Abhängigkeit von der Einteilchen-Basis im Hybridschema gegenüber der Standard-ab-initio-Methode wirkungsvoll reduziert wird.

Die Ergebnisse des MI7/06-Datensatzes sind in Tabelle A.37 zusammengestellt. Wieder sind die DF-PBE- und DF-HF-Ergebnisse mit maximalen Abweichungen von 4,7 und 7 kcal/mol vom MP2-Basissatzlimit (oder 3,4 und 5,7 von CCSD(T)) für das T-förmige Indol · Benzol nicht zufriedenstellend, obwohl viel besser als für den Fall schwacher Wechselwirkungen: DF-PBE beziehungsweise DF-HF weisen MAA von 2.5 beziehungsweise 3,8 kcal/mol und  $\sigma(\Delta)$  von 1,4 beziehungsweise 1,9 kcal/mol auf. Und wie schon beim WI8/06-Datensatz sind die DF-PBE/DF-HF-Ergebnisse ein bißchen schlechter als die DF-PBE- und ein bißchen besser als die DF-HF-Ergebnisse. Verwendung von DF-LMP2 bringt den maximalen Fehler auf 0,6 kcal/mol herunter (Phenoldimer), MAA und  $\sigma(\Delta)$  sind, verglichen mit HF, eine Größenordnung kleiner. Kombination des kurzreichweitigen PBE-Funktionals mit DF-LMP2 läßt  $\sigma(\Delta)$  von reinem DF-LMP2 unverändert, halbiert maximalen Fehler und MAA aber nahezu. Für alle Moleküle des MI7/06-Datensatzes führt DF-PBE/DF-LMP2 zu einem Zuwachs in den Dissoziationsenergien und modelliert so die DF-LMP2  $\rightarrow$  MP2/CBS-Differenz. Dieser Effekt wird jedoch überschätzt: Die DF-PBE/DF-LMP2-Dissoziationsenergien sind in den meisten Fällen sogar höher als das Basissatzlimit von MP2, obwohl der Effekt der Korrelationskorrekturen höherer Ordnung (MP2/CBS  $\rightarrow$  CCSD(T)) in die andere Richtung weist; nur für das Benzoldimer und Indol · Benzol, wo die CC-Korrekturen äußerst negativ sind ( $\approx$  -1 kcal/mol), ist die DF-PBE/DF-LMP2-Dissoziationsenergie kleiner als diejenige von MP2/CBS.

## 4.3.3 Charge-Transfer-Wechselwirkungen

Betrachtet man die Charge-Transfer Komplexe (CT7/04) in Tabelle A.34, so findet man, daß die gemischten PBE/CCSD(T)-Ergebnisse größere Abweichungen von den Referenzwerten von Zhao und Truhlar aufweisen als die CCSD(T)-Ergebnisse, und zwar ungefähr um den Faktor 1,5 für MAA und MARA. Auf CCSD-Niveau ist die Situation noch umgekehrt: wie für die WI9/04- und DI6/04-Datensätze ergibt PBE/CCSD für den vorliegenden CT7/04-Datensatz eine Verbesserung gegenüber CCSD, MAA und MARA sind um den Faktor zwei kleiner als für gewöhnliches CCSD (die entsprechenden Faktoren für DI6/04 und WI9/04 liegen bei zwei bis drei beziehungsweise bei vier bis fünf). Man bemerkt, daß die Dissoziationsenergien von PBE/CCSD(T) – und mit einer Ausnahme auch die von PBE/CCSD – größer als die Referenzwerte sind, im Gegensatz zu den Dissoziationsenergien der Standardmethoden CCSD und CCSD(T). Die Differenzen zwischen PBE/CCSD und PBE/CCSD(T) sind

jedoch im allgemeinen ziemlich klein, während die Dissoziationsenergien bei CCSD(T) signifikant, um bis zu 50 %, größer sind als bei CCSD. Beim Vergleich mit der anderen Grenzmethode PBE wird eine deutliche Verbesserung sichtbar. Die gemischte Methode hat eine um den Faktor 3 kleinere MAA und eine um den Faktor 5 kleiner MARA.

Für die CT7/04-Komplexe ist sogar PBE/HF besser als reines PBE, das heißt, hier ist die langreichweitige, nichtlokale Behandlung des Austauschs der lokalen Behandlung des Austauschs durch DFT überlegen, wohingegen langreichweitige Korrelation nicht die entscheidende Rolle spielt. Dies entspricht auch den Ergebnissen von Hirao und Mitarbeitern, die vor etlichen Jahren zeigten, daß langreichweitiger, nichtlokaler HF-Austausch die Ergebnisse von CT-Anregungen verbessern kann [TTY+04]. Die Tatsache, daß reines HF aber noch größere MAA und MARA als PBE aufweist, zeigt auf der anderen Seite, daß kurzreichweitiger DFT-Austausch und DFT-Korrelation erhalten bleiben muß. Dem Einwand, daß die Verbesserung von PBE/HF gegenüber PBE und HF ein glücklicher Zufall sei, da durch Mischung zu großer (PBE) und zu kleiner (HF) Dissoziationsenergien Fehlerkompensation auftrete, begegnet man mit dem Hinweis auf die Standardabweichung der Fehler. Diese ist für PBE/HF, verglichen sowohl mit PBE als auch mit HF, um einen Faktor 3 kleiner.

Ersetzen des gradientenkorrigierten PBE-Funktionals durch die einfache LDA-Näherung führt zu einer enormen Anwachs der MAA auf 6,43 kcal/mol, was sogar noch deutlich größer als bei HF ist. Eine vorteilhafte Eigenschaft der Hybridnäherung ist, daß die Anwendung eines kurzreichweitigen LDA-Funktionals [Sav96, PMGGB06] in gemischten LDA/CCSD- oder LDA/LCCSD-Rechnungen sehr ähnliche Ergebnisse wie die oben diskutierten PBE/CCSD- and PBE/LCCSD-Rechnungen liefern; die MAA wird sogar um 0,16 kcal/mol kleiner. Daher ist die Methodenabhängigkeit im Hybridschema kleiner als für die limitierenden Fälle, nicht nur bezüglich der langreichweitigen ab-initio-Methoden, sondern auch bezüglich der kurzreichweitigen DFT-Methoden.

Anwendung des lokalen Schemas auf die gemischten Methoden führt zu leicht verbesserten MAA und MARA für die Dissoziationsenergien des CT7/04-Datensatzes (wie für WI9/04 und DI6/04), wohingegen die Auswirkungen auf die Standard-ab-initio-Methoden größer und unvorhersehbar in der Richtung sind. Für Standard-PBE ist der Basissatzsuperpositionsfehler, gemessen an der Größe der CP-Korrektur, unter den Datensätzen von Truhlar am größten für den CT7/04-Datensatz, nämlich 0,1 kcal/mol. Für die gemischte PBE/CCSD-Methode sind die Effekte nur unwesentlich größer, genau wie die CP-Effekte bei Verwendung lokaler Korrelationsschemata (LCCSD). Im

Gegensatz dazu wächst der Effekt in Standard-CCSD um einen Faktor 4, siehe Abbildung 4.16. Man beachte, daß CP-Korrekturen in lokalen Korrelationsmethoden meistens weggelassen werden. Dies würde die MAA von LCCSD für die Moleküle des CT7/04-Satzes um  $\approx 0.1$  kcal/mol verkleinern.

Wie für den DI6/04 Datensatz wurden zusätzliche, nicht in den Tabellen aufgeführte PBE-, PBE/CCSD-, PBE/LCCSD-, CCSD-, und LCCSD-Ergebnisse mit aug-cc-pVQZ-Basis berechnet. Für die counterpoise-korrigierten Wechselwirkungsenergien findet man im Vergleich zu den Rechnungen mit aug-cc-pVTZ-Basis folgendes: Die PBE-Ergebnisse bleiben nahezu unverändert, für PBE/CCSD und ähnlich für PBE/LCCSD ändert sich die MAA um 0,03 kcal/mol, während die Änderung bei CCSD um eine Größenordnung höher liegt, nämlich bei 0,21 kcal/mol. Dies bestätigt die zuvor getroffenen Schlußfolgerungen.

### 4.3.4 Wasserstoffbrückenbindungen

Die Ergebnisse für die wasserstoffgebundenen Komplexe (HB6/04) aus den Truhlarschen Datensätzen finden sich in Tabelle A.35. Hier ist die gemischte Methode mit zwei- bis dreimal größeren MAA und MARA und maximalen Fehlern von 2 bis 3 kcal/mol der reinen CCSD(T) eindeutig unterlegen. Verglichen mit den anderen Datensätzen von Truhlar sind hier die maximalen Abweichungen der gemischten Methode am größten. Es stellt sich heraus, daß die Genauigkeit von PBE/CSSD(T) (und die von PBE/CCSD, welches sehr ähnliche Ergebnisse liefert) jener von gewöhnlichem CCSD vergleichbar ist. Wie schon etliche Male zuvor überschätzen die gemischten Methoden im Gegensatz zu den reinen CC-Methoden die Dissoziationsenergie, und ihre MAA und MARA werden durch Einführung der lokalen Näherung auf der langreichweitigen Seite besser, während für Standard-ab-initio-Methoden das Gegenteil gilt. Die Komplexe des HB6/04-Datensatzes sind ein Beispiel, für welches Standard-PBE gute Resultate liefert; seine MAA und MARA sind sogar besser als jene von CCSD(T). Diese präzisen Werte sind vermutlich einer Fehlerkompensation geschuldet, die im Falle der gemischten Methoden außer Kraft tritt.

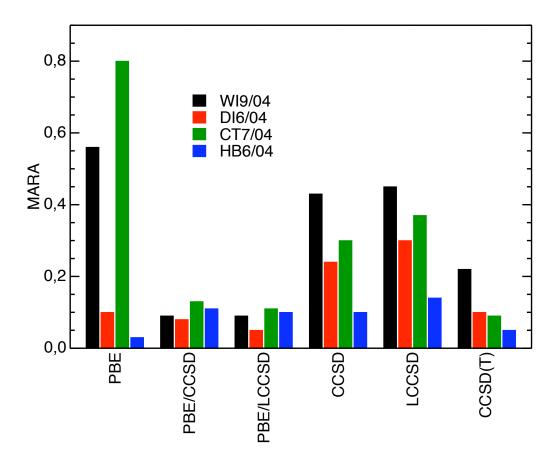
Auf CCSD-Niveau waren die BSSE-Effekte beim HB6/04-Datensatz von allen auf BSSE-Effekte untersuchten Datensätzen am größten, wie aus Abbildung 4.16 hervorgeht. Sie führen zu einer CP-Korrektur der MAA zwischen 0,6 und 0,7 kcal/mol. Einführung lokaler Korrelationsschemata und/oder Kopplung mit kurzreichweitiger DFT reduziert die CP-Korrektur der MAA wirkungsvoll auf Werte zwischen 0,1 und 0,2

kcal/mol. Man sollte sich bewußt sein, daß diese übrigbleibenden Korrekturen eher auf Änderungen der Referenzenergie als auf solche der (ab-initio-) Korrelationsenergie zurückgehen. Erweiterung der Basis von aug-cc-pVTZ- auf aug-cc-pVQZ-Niveau läßt die MAA von PBE/CCSD – wie die von DI6/04 und CT7/04 – beinahe unverändert  $(1,02 \rightarrow 1,05 \text{ kcal/mol})$ .

Interessanterweise scheint die Wahl des Funktionals im Gegensatz zu den bisher besprochenen Testsätzen für nichtkovalente Wechselwirkungen einen substantiellen Einfluß auf den HB6/04-Testsatz zu besitzen: Benutzt man LDA/CCSD statt PBE/CCSD, so verdoppelt sich die MAA auf über 2 kcal/mol, hauptsächlich aufgrund einer massiven Verschlechterung der Bindungsenergien von HCONH2 · HCONH2 und HCOOH · HCOOH. Die wohlbekannte Überschätzung der Bindungsenergien durch LDA scheint sich demnach teilweise auf das entsprechende kurzreichweitige Funktional zu übertragen, und die Korrektur der zu starken Bindung in kurzreichweitigem PBE scheint zu schwach zu sein. Insbesondere wird der Gradiententerm für  $\mu/\rho^{1/3} \to \infty$  zu schnell abgedämpft. Das läßt Spielraum für weitere Verbesserungen, zum Beispiel durch Erklimmen höherer Stufen der Jakobsleiter.

Es ist anzumerken, daß ein Teil der Fehler der aktuellen PBE/ab-initio-Näherung auf (hauptsächlich kurzreichweitige) Monomereigenschaften zurückgeht. Die Dipole der Monomere werden von der Hybridmethode durchgehend überschätzt. Eine entsprechende Korrektur der Dipol-Dipol-Wechselwirkung könnte Testrechnungen (an den Ammoniak-, Wasser- und Fluorwasserstoffdimeren und am Ammoniak-Wasser-Komplex) zufolge eine Reduktion des Fehlers um ungefähr ein Drittel – oder bei Betrachtung höherer Multipol-Wechselwirkungen um bis zur Hälfte – herbeiführen. Desweiteren ist zu beachten, daß der in Hybridmethoden auftretende Fehler, bezogen auf die relative Bindungsstärke, bei HB6/04 ungefähr so groß ist wie bei WI9/04, DI6/04 und CT7/04, nämlich ungefähr 10 %, siehe Abbildung 4.17.

In Tabelle A.38 sind die Ergebnisse zum HB7/06-Testsatz zusammengefaßt. Die DF-HF-Fehler sind ähnlich wie diejenigen beim MI7/06-Testsatz. DF-PBE jedoch ist mit einem maximalen Fehler von 1,8 kcal/mol bei Adenin · Thymin, einer MAA von 0,92 und  $\sigma(\Delta)$  von 0,72 kcal/mol viel besser als bei MI7/06. DF-PBE/DF-HF liegt, wie schon gewohnt, zwischen den beiden. Interessanterweise sind die DF-LMP2-Ergebnisse vergleichbar mit den PBE-Ergebnissen: maximaler Fehler, MAA und  $\sigma(\Delta)$  betragen 1,9 (2-Pyridoxin · 2-Aminopyridin), 0,95 beziehungsweise 0,42 kcal/mol. Bei Anwendung von DF-PBE/DF-LMP2 verschlechtern sich diese auf 3 (Ameisensäuredimer), 1,56 beziehungsweise 0,97 kcal/mol. Die basissatzextrapolierten MP2-Werte sind hier



**Abbildung 4.17:** MARA der Dissoziationsenergien des WI9/04-, DI6/04-, CT7/04- und HB6/04-Testsatzes aus PBE-, PBE/CCSD-, PBE/LCCSD-, CCSD-, LCCSD- und CCSD(T)-Rechnungen mit aug-cc-pVTZ-Basis.

schon eine ziemlich gute Referenz; die CC-Korrekturen belaufen sich – mit Ausnahme von 2-Pyridoxin · 2-Aminopyridin, wo CC  $D_{\rm e}$  um 0,66 kcal/mol reduziert – nur auf ungefähr 0,1 kcal/mol. DF-PBE/DF-LMP2 vergrößert  $D_{\rm e}$  in allen Fällen, indem es in Richtung des Basissatzlimits strebt. Es überschießt aber derart, daß die Fehler am Ende größer sind als die von DF-LMP2. Genau wie beim HB6/04-Testsatz sind die relativ großen Fehler der Dimere von Ameisensäure und Formamid die Hauptursache des ziemlich schlechten Abschneidens der Hybridmethode für Wasserstoffbrücken.

Es wurden etliche Verbesserungsmöglichkeiten ausprobiert, um dieses Fehlverhalten zu beheben. Wie am HB6/04-Datensatz schon gezeigt wurde, spielt das verwendete kurzreichweitige Funktional eine relativ große Rolle (verglichen mit der untergeordneten Bedeutung des Funktionals bei zum Beispiel Edelgasdimeren). Verwendung des kurzreichweitigen TPSS-Funktionals in DF-TPSS/DF-LMP2-Rechnungen an den ersten vier Molekülen des HB7/06-Testsatzes brachte gegenüber DF-PBE/DF-LMP2-Rechnungen eine Verkleinerung der Fehler um etwa 10 %, während die gute Performanz

von DF-PBE/DF-LMP2 für die dispersionsgebundenen Moleküle  $CH_4 \cdot CH_4$ ,  $C_2H_4 \cdot C_2H_4$  und  $C_2H_4 \cdot C_2H_2$  bei DF-TPSS/DF-LMP2 erhalten bleibt.

Eine andere Möglichkeit könnte sein, den Anteil des langreichweitigen ab-initio-Beitrags zu erhöhen, das heißt, den Wert von  $\mu$  zu vergrößern. Die Wahl von  $\mu=0,5$ , die für schwach gebundene Systeme passend zu sein scheint, ist für Wasserstoffbrückenbindungen wahrscheinlich weniger gut geeignet, vielleicht wegen der viel kleineren Wechselwirkungsdistanzen in Wasserstoffbrücken. Eine Erhöhung des  $\mu$ -Wertes auf 1 beziehungsweise 2 führte tatsächlich zu einer Abnahme der MAA auf 1 beziehungsweise 0,3 kcal/mol. Während die MAA für  $\mu=1$  von derselben Größenordnung wie die von reinem DF-LMP2 ist, ist sie für  $\mu=2$  ungefähr dreimal kleiner, genauso wie  $\sigma(\Delta)$ .

Ein dritter Weg zur Verbesserung der DFT/ab-initio-Ergebnisse für Wasserstoffbrücken könnte sein, die  $\mu$ -Abhängigkeit des kurzreichweitigen PBE-Funktionals in der kritischen Region um  $\mu=0,5$  herum neu zu parametrisieren. Das überbindende Verhalten in den Hybridrechnungen erinnert nämlich an das Verhalten von LDA. In der Tat nähert sich das kurzreichweitige PBE-Funktional für  $\mu\to\infty$  dem kurzreichweitigen LDA-Funktional. Das Ausblenden der Gradientenkorrektur für  $\mu\to\infty$  ist physikalisch sinnvoll, könnte aber möglicherweise für eine korrekte Behandlung von Wasserstoffbrücken zu rapide erfolgen. Eine Testrechnung am Wasserdimer mit kleineren Exponenten der Abschneidefunktion führt denn auch zu stark verbesserten Ergebnissen.

### Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden geschlossenschalige DFT/CI- und DFT/MP2-Methoden sowie geschlossen- und offenschalige DFT/CC-Methoden (DFT = LDA, PBE, TPSS) implementiert und außerdem die hierzu benötigten kurzreichweitigen geschlossen- und offenschaligen PBE- [GWS05, GWS+06] und TPSS-Funktionale entwickelt. Diese Funktionale wurden in Anlehnung an die entsprechenden Standardfunktionale entworfen, so daß sie für  $\mu=0$  in dieselben übergehen. Die Konstruktion entlang der adiabatischen Verbindung (zwischen  $\mu=0$  und  $\mu\to\infty$ ) wurde anhand physikalischer Randbedingungen (nämlich Energien solch fundamentaler Modellsysteme wie H oder He) vorgenommen. Ferner wurde die lokale Näherung für die langreichweitigen Korrelationsmethoden verfügbar gemacht [GWS08]. Zur weiteren Beschleunigung sowohl der SCF- als auch der Korrelationsrechnungen kam Dichtefitting zum Einsatz [GLM+08].

Parallel zum methodischen Fortschritt wurden die entwickelten Hybridmethoden umfangreichen Testrechnungen unterzogen, um die Unterschiede im Vergleich zu den Standardmethoden bewerten zu können. Angyans Ergebnissen [GÁ05] folgend, wurde fast immer ein Kopplungsparameter von  $\mu = 0,5$  gewählt.

Zunächst wurde anhand des G2-Satzes die Eignung der verschiedenen Methoden für thermochemische Fragen unter die Lupe genommen. Zum einen stellte sich heraus, daß die Atomisierungsenergien der LDA-, PBE- und TPSS-Funktionale mit triple- $\zeta$ -Basis durch Beimischung von CCSD beziehungsweise CCSD(T) verbessert werden können. Aber auch die ab-initio-Seite gewinnt durch die Beimischung, zumindest mit diesem Basissatz: mit diesem übertreffen sowohl PBE/CCSD(T)- als auch TPSS/CCSD(T)-

Ergebnisse die CCSD(T)-Ergebnisse an Genauigkeit. Zwar spielt die Wahl des Funktionals in den Hybridrechnungen mit  $\mu=0,5$  eine Rolle, jedoch in weit geringerem Maße als bei reinen DFT-Rechnungen: von LDA auf PBE ändert sich die mittlere absolute Abweichung (MAA) um ungefähr 65 kcal/mol, von LDA/CCSD(T) auf PBE/CCSD(T) nur um ungefähr 16 kcal/mol. Auf der ab-initio-Seite gilt ähnliches. Der Einfluß der perturbativen Dreifachanregungen in den Hybridmethoden ist marginal, während ein Übergang von CCSD zu CCSD(T) eine Halbierung der MAA von 20 auf 10 kcal/mol bewirkt. Die Basissatzabhängigkeit der Hybridmethoden ähnelt, wie erhofft, derjenigen der DFT-Methode, ist also deutlich kleiner als die Basissatzabhängigkeit der ab-initio-Methode. Betrachtet man die mittlere absolute relative Abweichung (MARA), so sieht man, daß TPSS/CCSD(T) mit 1,0 % sogar dem am G2-Satz justierten B3LYP-Funktional mit 1,2 % gewachsen ist. Die MARA von PBE/CCSD(T) beziehungsweise CCSD(T) liegen bei 1,7 beziehungsweise 2,5 %.

Für Ionisationspotentiale, Elektronenaffinitäten und Protonenaffinitäten scheint die Hybridmethode in ihrer jetzigen Form reinen CCSD(T)-Methoden noch unterlegen zu sein. Wahrscheinlich sollte für diese Eigenschaften der Kopplungsparameter  $\mu=0,5$  erhöht werden; auch eine Weiterentwicklung des kurzreichweitigen Funktionals führt vermutlich zu einer Verbesserung der Ergebnisse.

Bei genauen thermochemischen Rechnungen am Wassermolekül wurde erneut explizit illustriert, daß störungstheoretische Dreifachanregungen bei  $\mu=0,5$  im wesentlichen schon durch das Dichtefunktional abgedeckt sind. Darüber hinaus wurde gezeigt, daß gute Chancen bestehen, auch Korrelationseffekte noch höherer Ordnung durch geeignete Dichtefunktionale zu beschreiben.

Daraufhin wurden verschiedene molekulare Eigenschaften untersucht, und zwar zum einen Dipolmomente von Münzmetallhydriden und Münzmetallhalogeniden [GSTS07]. Dichtefunktionalrechnungen unterschätzen diese im Schnitt um ungefähr 1 Debye, durch Beimischung von CCSD können die Ergebnisse auf CCSD(T)-Niveau gesteigert werden. Auch hier beobachtet man, daß Dreifachanregungen in der Hybridmethode irrelevant sind. Es ist anzumerken, daß für diese Dipolmomente – anders als für alle anderen in dieser Arbeit untersuchten Fälle – die Basissatzabhängigkeit der Hybridmethode nicht schwächer ist als die der reinen ab-initio-Methode, sondern sogar leicht stärker. Dies liegt daran, daß DFT hier ebenfalls ziemlich abhängig vom Basissatz ist.

Zum anderen wurden Polarisierbarkeiten von linearen Ketten von  $H_2$ -Molekülen betrachtet. Bei diesen wurde gefunden, daß sich die viel zu großen DFT-Ergebnisse umso

mehr dem korrekten Wert annähern, je mehr *ab-initio* beigemischt wird, also je größer  $\mu$  gewählt wird. Für  $\mu \geq 2,0$  ist der Unterschied zu reinem CCSD(T) nur noch sehr klein.

Bei den nichtgebundenen Systemen wurde mit den denkbar einfachsten Komplexen begonnen, den Edelgasdimeren [GWS05]. Wählt man  $\mu$  antiproportional zur Wechselwirkungslänge, so erhält man schon mit PBE/CCSD und triple-ζ-Basis hervorragende Ergebnisse für Bindungslängen, Dissoziationsenergien und harmonische Wellenzahlen, die nicht nur die DFT-Ergebnisse weit ausstechen, sondern sogar mit CCSD(T)-Ergebnissen auf quintuple- $\zeta$ -Basisniveau konkurrieren können. Diese Wahl von  $\mu$  ist physikalisch motiviert und beruht auf der Idee, daß intraatomare Wechselwirkungen im wesentlichen von DFT, interatomare dagegen im wesentlich von ab-initio-Methoden behandelt werden sollten. Sie läßt sich leider nur für solch einfache Systeme wie Edelgasdimere konsistent durchhalten. Wie schon erwähnt wurde für alle anderen Systeme – außer in etlichen Zusatzuntersuchungen – immer  $\mu = 0,5$  verwendet. Auch bei den Edelgasdimeren ist  $\mu = 0.5$  keine schlechte Wahl, wie die Inspektion der Potentialkurve des Neondimers zutage förderte. Bei Bindungsabständen um 6 Bohr liegt die PBE/CCSD(T)-Kurve mit triple- $\zeta$ -Basis fast auf der CCSD(T)-Kurve mit quadruple-ζ-Basis, bei kleineren Bindungsabständen um 4 Bohr sogar beinahe auf der basisatzextrapolierten CCSD(T)-Kurve.

Die Alkalimetall-Edelgas-Dimere sind ein weiteres Beispiel sehr schwach gebundener Komplexe [GWS<sup>+</sup>06]. Im Unterschied zu den Edelgasdimeren sind sie jedoch offenschalig. Man findet, daß die Hybridmethode mit triple- $\zeta$ -Basis für Bindungslängen, Dissoziationsenergien und harmonische Wellenzahlen viel besser ist als die entsprechenden Grenzmethoden. Sie erreicht in etwa die Qualität von CCSD(T)-Rechnungen mit quadruple- $\zeta$ -Basis. Wieder ist der Unterschied zwischen DFT/CCSD und DFT/CCSD(T) – anders als derjenige zwischen CCSD und CCSD(T) gering.

Auch bei Behandlung nichtkovalenter Bindungen molekularer Komplexe mit lokalen Korrelationsmethoden zeigt sich, daß Hybridmethoden bessere Ergebnisse als die Grenzmethoden liefern [GWS08, GLM $^+$ 08], zumindest für die Dispersionswechselwirkungen, die Multipol-Multipol-Wechselwirkungen und die Charge-Transfer-Komplexe. Auch der Basissatzsuperpositionsfehler ist gegenüber den Standard-ab-initio-Methoden deutlich unterdrückt. Einzig bei Wasserstoffbrückenbindungen ergeben sich noch Probleme, die aber durch eine Änderung von  $\mu$  behoben werden können. Hier könnte der unten erwähnte Ansatz mit lokalen  $\mu$  weiterhelfen.

Die relativen Bindungsenergien der nichtgebundenen Komplexe umfassen mehrere Größenordnungen. Es ist interessant, daß sich die MARA von PBE/CCSD(T) ungefähr im Bereich von ungefähr 10 % bewegen und 15 % nie übersteigen – im Gegensatz zu PBE beziehungsweise CCSD(T), welche MARA bis zu 123 % beziehungsweise 34 % erreichen.

Es wurde gezeigt, daß Hybridmethoden mit Basissätzen mittlerer Genauigkeit meistens Ergebnisse liefern, die nicht nur den DFT-, sondern auch den ab-initio-Ergebnissen überlegen sind. In allen untersuchten Fällen zeigte sich, daß man im Hybridschema bei  $\mu \leq 0,5$  die störungstheoretischen Dreifachanregungen ohne Verlust an Genauigkeit weglassen kann. Dadurch entfällt der deutlich rechenintensivste Schritt der CCSD(T)-Methoden. Auch die Basissatzabhängigkeit des Hybridschemas ist in fast allen Fällen kleiner als diejenige der ab-initio-Methode.

Das Gebiet der Kopplung von kurzreichweitigen DFT- mit langreichweitigen ab-initio-Methoden ist ein aktives Feld der Forschung, das in verschiedene Richtungen Raum für Erweiterungen bietet. Zu erwähnen seien hier nur einige wenige, so die Einführung eines lokalen anstelle eines globalen  $\mu$ -Wertes ( $\mu \to \mu(\mathbf{r})$ ) für "ziemlich inhomogene" Systeme, oder die Implementierung von Gradienten für Geometrieoptimierungen. Interessante mögliche Projekte sind auch die Kopplung von TDDFT (zeitabhängiger DFT) mit CC2 (zeitabhängige CC-Methode) zur Behandlung angeregter Zustände sowie eine Neuanpassung der Funktionale, um nicht nur störungstheoretische Dreifach-, sondern auch Dreifach- und Vierfachanregungen mit DFT zu modellieren. Zu guter Letzt soll erwähnt werden, daß es wahrscheinlich günstig wäre, die kurzreichweitige ab-initio-Korrelation nicht komplett wegzuwerfen, sondern in geeigneter Weise miteinzubeziehen.

### Kapitel 6

### Summary

Density functional (DFT) and wave-function based *ab-initio* methods are to some extent complementary. DFT methods, on the one hand, provide a good description of dynamic correlation at a reasonable cost-value ratio, but a systematic improvement is currently not feasible. *Ab-initio* methods, on the other hand, yield a good description of static correlation and can be systematically improved to high accuracy, but large one-particle basis sets are required for the treatment of dynamic correlation.

DFT and *ab-initio* can be coupled following a suggestion by Stoll and Savin [SS85]. Here, the interelectronic Hamiltonian is split into a short-range and a long-range part, using one of the most common functions for the splitting procedure, namely the standard error function erf and its complement erfc = 1 - erf:

$$V_{\text{ee}} = V_{\text{ee}}^{sr} + V_{\text{ee}}^{lr} = \sum_{i < j} \frac{\text{erfc}(\mu r_{ij})}{r_{ij}} + \sum_{i < j} \frac{\text{erf}(\mu r_{ij})}{r_{ij}}.$$
 (6.1)

The coupling parameter  $\mu$  determines the *ab initio* portion of the method:  $\mu = 0$  leads to a standard DFT calculation,  $\mu \to \infty$  to a standard *ab initio* calculation.

Within this theses this coupling scheme or hybrid scheme has been investigated. The methods implemented up to now include closed-shell DFT/CI and DFT/MP2 methods as well as closed-shell and open-shell DFT/CC methods (DFT = LDA, PBE, TPSS). New closed-shell and open-shell sr-PBE [GWS05, GWS+06] and sr-TPSS functionals have been developed and made available. These short-range functionals are designed to reproduce the results of the standard functionals PBE and TPSS for  $\mu = 0$ . The construction along the adiabatic connection (between  $\mu = 0$  and  $\mu \to \infty$ ) was perfor-

114 Summary

med using physical conditions (namely energies of fundamental model systems like H or He). The local approximation for long-range correlation methods was implemented [GWS08]. Furthermore the density-fitting approximation was introduced [GLM<sup>+</sup>08]. It is a useful method to speed up the calculation of the reference energy as well as the correlation energy.

Additionally, the newly developed hybrid methods were tested extensively by comparing these hybrid methods to the already existing standard methods. Following the findings of Ángyán [GÁ05] a coupling parameter of  $\mu = 0.5$  was chosen in the majority of cases.

Firstly, the thermochemical performance of the different methods was evaluated using the G2 test set. It was found that the atomisation energies of LDA, PBE, and TPSS functionals with a triple- $\zeta$  basis can be improved by mixing-in of CCSD and CCSD(T), respectively. These results are not only better than the DFT results, but even than the ab-initio ones, at least when regarding the triple- $\zeta$  results: here, PBE/CCSD(T) and TPSS/CCSD(T) outperforms CCSD(T). One observes that the choice of the functional influences the results of mixed calculations at  $\mu = 0.5$ , but the dependency on the functional is much weaker than in pure DFT calculations: Use of PBE instead of LDA changes the mean absolute deviation (MAD) by approximately 65 kcal/mol, whereas use of PBE/CCSD(T) instead of LDA/CCSD(T) leads to a change of only 16 kcal/mol. The same is true for the ab-initio side: the influence of the perturbative triples is negligible for the hybrid methods. At the same time, employment of CCSD(T) instead of CCSD halves the MAD from 20 to 10 kcal/mol. As hoped for, the basis set dependence of the mixed methods resembles that of DFT. Hence, it is smaller than the basis set dependence of ab-initio methods. Regarding the mean absolute relative deviation (MARD), on can see, that TPSS/CCSD(T) with an MARD of 1.0 % beats B3LYP with an MARD of 1.2 %, even though B3LYP had been fitted to the G2 set. The MARD of PBE/CCSD(T) and CCSD(T) amount to 1.7 and 2.5 %, respectively.

For ionization potentials, electron affinities, and proton affinities, the hybrid method in its current state seems to be inferior to pure CCSD(T) methods. Probably the coupling parameter of  $\mu = 0.5$  should be increased for these properties; a further development of the short-range functional could be helpful as well.

In highly accurate thermochemical calculations on the water molecule one could illustrate – once again – that perturbative triples in DFT/CC calculations at  $\mu = 0.5$  are already included in the density functional. Moreover, it is shown that there is hope to

also include higher order correlation effects using appropriate density functionals.

Subsequently some molecular properties have been examined, namely on the one hand the dipole moments of group 11 hydrides and halides [GSTS07]. In density functional calculations these are underestimated by approximately 1 Debye. Admixture of CCSD can improve the results to CCSD(T) quality. One observes once more that perturbative triples are irrelevant in the hybrid method. Note that for these dipole moments – unlike for all other cases investigated within this work – the basis set dependence of the hybrid method is not weaker than for the pure *ab-initio* method, but even slightly more distinct. This is because of the relatively strong basis set dependence of DFT for this problem.

On the other hand, polarizabilities of linear chains of  $H_2$  molecules have been regarded. On finds that the DFT results, which are much too big for  $\mu = 0$ , approach the correct result as one admixes *ab-initio*. For  $\mu \geq 2.0$  the difference between DFT/CCSD(T) and CCSD(T) is only very small.

The investigation of the non-bonded systems started with the simplest complexes possible, the rare gas dimers [GWS05]. Choosing  $\mu$  to be inversely proportional to the interaction length one obtains – using PBE/CCSD with a triple- $\zeta$  basis set – excellent results for bond lengths, dissociation energies and harmonic wave numbers, which are not only far better than DFT results but even can compete against CCSD(T) values with a quintuple- $\zeta$  basis. This physically motivated choice of  $\mu$  is based on the idea that intraatomic interactions essentially should be treated on the DFT level; interatomic interactions, on the other hand, should be handed over to ab-initio methods. Unfortunately this choice is consistently applicable only for systems of such simplicity as rare gas dimers. As already mentioned,  $\mu = 0.5$  was used for all other systems – except for some additional tests. A value of  $\mu = 0.5$  is not unsuitable for rare gas dimers either, as one finds by inspecting the potential curve of the neon dimer. For bond distances around 6 bohr the PBE/CCSD(T) curve with a triple- $\zeta$  basis and the CCSD(T) curve with a quadruple- $\zeta$  basis nearly lie on top of each other, for shorter bond distances around 4 bohr the PBE/CCSD(T) curve with a triple- $\zeta$  basis even nearly coincides with the basis set extrapolated CCSD(T) curve.

The alkali metal rare gas dimers are another example of very weakly bound complexes [GWS<sup>+</sup>06]. Unlike rare gas dimers they are open-shell systems. One finds that, with a triple- $\zeta$  basis, the hybrid method is much better suited for the computation of bond lengths, dissociation energies and harmonic wave numbers than the corre-

Summary Summary

sponding boundary methods. The method provides results which are comparable to CCSD(T) results with quadruple- $\zeta$  basis. Again the difference between DFT/CCSD and DFT/CCSD(T) is insignificant – contrary to the difference between CCSD and CCSD(T).

The treatment of non-covalent bonds of molecular complexes with local correlation methods reveals once more that the hybrid methods yield results superior to the boundary methods [GWS08, GLM<sup>+</sup>08], at least for dispersion interactions, multipole-multipole interactions and charge-transfer complexes. The basis set superposition error is greatly suppressed in comparison with standard *ab-initio* methods. The only problems occur describing hydrogen bonds. Probably they could be solved using a different value of  $\mu$  or perhaps even a local  $\mu$ .

The relative binding energies of non-covalent bound complexes comprise over two orders of magnitude. Interesting enough, all MARD of PBE/CCSD(T) can found in the region around 10 % and they never exceed 15 % – contrary to PBE and CCSD(T), where the MARD reach values up to 123 % and 34 %, respectively.

It has been shown that in most cases DFT/ab-initio results obtained with medium-size basis sets are superior not only to DFT but also high-level ab-initio results with the same basis sets. In all cases analyzed so far it was found that the perturbative triples can be omitted without any loss of accuracy when applying the DFT/CC scheme at  $\mu \leq 0.5$ , thus saving by far the most expensive step of the CCSD(T) method. Note that also the basis set dependency of the hybrid methods is smaller than that of the pure ab-initio methods in almost all cases considered here.

# Anhang A

#### Tabellen

Experimentelle Daten (Exp.) stammen aus den Referenzen [OW92, OW93, BM01, Aue74, LABM<sup>+</sup>80, SZ03, BKZ91, BZB92, BZ96, BP68], sonstige Vergleichsdaten (Ref.) aus den Referenzen [CRTP91, CRRP97, ZT05, JŠČH06, MW08].

Fehler der Vergleichsdaten in der letzten Stelle (falls bekannt) stehen in Klammern. Standardmäßig sind mittlere absolute Abweichungen (MAA), mittlere Abweichungen (MAA), mittlere absolute relative Abweichungen (MARA) und die Standardabweichung der Fehler

$$\sigma(\Delta) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \frac{((W(i) - D^{\text{ref}}(i)) - MA)^2}{N}}$$
(A.1)

angegeben. Spezies mit maximaler Abweichung sind meist hervorgehoben, und zwar durch Fettdruck.

Tabelle A.1: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis.

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
	H <sub>2</sub>	104,0	106,6	98,3	83,7	102,4	102,4	103,3
2	LiH	56,4	58,8	51,5	34,1	54,9	54,9	56,0
3	$_{ m BeH}$	54,7	57,1	52,5	50,0	45,9	46,2	46,9
4	CH	81,3	88,5	80,6	57,0	77,6	78,4	79,9
5	$\mathrm{CH}_2\ (^3B_1)$	181,1	201,5	183,3	154,3	176,0	176,9	179,6
9	$ ext{CH}_2 \ (^1A_1)$	171,3	189,1	169,6	129,8	166,0	167,7	170,6
2	$\mathrm{CH}_3$	291,3	320,5	291,4	242,9	283,0	284,7	289,2
$\infty$	$\mathrm{CH}_4$	394,0	435,0	393,4	331,0	384,4	387,1	392,5
6	HN	82,3	90,3	82,8	48,4	74,9	76,0	79,0
10	$\mathrm{NH}_2$	175,5	196,3	176,4	116,5	164,0	166,4	170,0
11	$\mathrm{NH}_3$	280,1	316,9	281,5	202,8	267,1	270,7	276,7
12	НО	103,1	119,3	105,0	69,1	98,1	9,66	101,3
13	$\mathrm{OH}_2$	218,8	254,3	222,6	159,5	212,3	215,5	219,3
14	FH	134,4	156,9	137,3	2,66	131,7	133,7	135,2
15	$SiH_2$ ( $^1A_1$ )	147,1	159,5	141,7	112,9	143,4	144,2	144,4
16	$\mathrm{SiH_2}\ (^3B_1)$	125,8	139,5	124,5	107,5	123,1	123,5	123,4
17	$\mathrm{SiH_3}$	215,6	233,7	209,8	181,6	210,9	211,5	214,0
18	$\mathrm{SiH_4}$	305,0	328,3	295,2	258,6	300,2	301,0	302,8
19	$\mathrm{PH}_2$	149,3	165,5	145,6	105,3	141,1	142,4	144,7

Tabelle A.1: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis.

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
20	$\mathrm{PH}_3$	229,9	255,6	224,9	172,3	220,4	222,3	227,4
21	$\mathrm{SH}_2$	173,8	198,1	174,3	133,1	169,0	171,0	173,2
22	ClH	102,1	117,0	103,5	80,0	100,1	101,5	102,2
23	$\mathrm{Li}_2$	20,3	23,3	19,6	3,9	23,3	23,3	24,0
24	LiF	135,7	154,9	138,1	93,0	130,7	133,5	137,6
25	$\mathrm{C}_2\mathrm{H}_2$	387,5	443,9	399,5	299,6	370,7	378,3	388,9
26	$\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4$	532,9	601,6	541,7	434,2	515,2	521,9	531,9
27	$\mathrm{C_2H_6}$	9,999	748,6	672,6	557,0	650,4	656,2	666,3
28	CN	175,8	216,9	194,3	85,2	158,9	168,4	176,6
29	HCN	303,9	351,8	317,1	204,4	284,7	293,0	301,8
30	00	253,4	297,0	267,3	181,0	241,7	249,0	256,2
31	HCO	272,8	325,8	288,3	185,8	255,4	263,1	270,3
32	$ m H_2CO$	358,6	418,8	371,5	264,3	342,4	349,6	357,2
33	$CH_3OH$	481,7	556,2	490,9	376,1	466,5	472,8	480,8
34	$ m N_2$	226,3	265,4	240,7	119,6	206,0	214,6	225,1
35	$ m N_2H_4$	411,5	484,3	421,4	271,7	386,0	393,7	405,4
36	NO	152,4	197,3	170,2	54,7	131,1	142,0	150,1
37	$O_2$	120,6	173,5	142,5	26,0	103,9	112,6	118,0
38	$\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$	253,1	321,0	269,0	141,9	237,6	245,9	252,3

Tabelle A.1: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis.

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
39	${ m F}_2$	37,6	78,1	53,6	-30,2	28,3	35,1	36,9
40	$CO_2$	382,5	467,9	411,7	257,0	357,6	370,4	381,9
41	$\mathrm{Na}_2$	16,5	20,1	17,3	-0.7	16,1	16,1	16,6
42	$\mathrm{Si}_2$	72,8	91,3	79,0	44,7	62,0	69,5	74,0
43	$P_2$	114,2	143,2	120,8	38,5	97,5	106,5	116,1
44	$S_2$	102,1	134,8	115,5	47,9	88,2	95,5	100,7
45	$Cl_2$	56,4	82,7	66,7	25,2	49,9	54,0	57,2
46	NaCl	92,3	103,3	94,2	73,2	88,8	94,7	97,5
47	SiO	187,4	223,6	196,7	116,3	176,0	183,8	190,5
48	SC	165,7	201,4	179,6	103,6	154,3	163,3	169,5
49	SO	124,6	166,7	140,9	50,2	109,8	118,1	123,5
20	CIO	65,5	103,7	81,6	8,8	52,5	58,3	63,3
51	CIF	61,3	94,9	73,2	13,5	53,2	58,2	60,3
52	$\mathrm{Si}_2\mathrm{H}_6$	501,3	550,0	491,9	422,3	493,9	496,5	500,1
53	$CH_3CI$	371,0	424,4	378,7	303,1	360,7	365,6	371,0
54	$ m CH_3SH$	445,0	509,1	452,2	357,3	432,5	438,1	445,1
55	HOCI	156,9	204,3	169,9	85,1	146,2	152,6	156,3
99	$\mathrm{SO}_2$	249,1	333,5	279,7	115,5	226,4	241,7	254,0
22	$\mathrm{BF}_3$	459,3	542,0	476,9	373,1	445,2	452,7	462,4

Tabelle A.1: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis.

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
28	$BCl_3$	312,0	378,8	334,5	257,4	301,0	309,5	318,2
59	${ m AIF}_3$	413,8	478,7	425,2	330,7	408,1	415,3	421,8
09	$AICl_3$	294,6	342,4	307,6	256,5	291,9	298,0	303,3
61	$\mathrm{CF}_4$	461,9	591,2	497,8	328,5	444,9	457,2	465,6
62	$\mathrm{CCl}_{4}$	294,3	397,0	332,4	195,5	283,1	297,7	306,7
63	OCS	329,2	405,1	356,5	217,1	304,8	318,3	327,8
64	$CS_2$	274,1	341,2	299.8	173,8	249,6	264,3	273,6
65	$\mathrm{OCF}_2$	409,8	517,7	443,1	277,6	387,5	400,1	417,8
99	$\mathrm{SiF}_4$	551,5	648,9	567.8	442,1	544,2	553,5	565,3
29	$\mathrm{SiCl}_4$	363,0	440,7	386,8	300,2	358,2	368,1	379,0
89	$N_2O$	270,0	357,2	305,5	95,0	232,2	249,5	263,6
69	CINO	191,7	264,7	223,3	54,0	161,4	177,4	187,3
02	$\mathrm{NF}_3$	204,7	309,3	243,2	46,9	176,2	191,4	198,0
71	$\mathrm{PF}_3$	354,6	439,0	373,0	241,8	337,2	346,7	358,6
72	$O_3$	139,3	241,2	184,5	-43,9	108,4	131,9	142,2
73	$\mathrm{OF}_2$	93,6	170,7	124,2	-30,7	72,6	85,3	89,5
74	$\mathrm{CIF}_3$	127,5	227,1	166,4	-14,0	98,3	115,0	121,0
22	$\mathrm{C}_2\mathrm{F}_4$	574,5	734,9	622,9	393,3	543,1	560,3	570,4
92	$\mathrm{C}_2\mathrm{Cl}_4$	447,2	582,3	496,8	309,3	426,4	445,6	457,1

Tabelle A.1: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis.

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
22	CF <sub>3</sub> CN	623,6	779,5	672,0	418,3	589,8	609,4	625,4
78	$C_3H_4$ (Propin)	8,699	768,5	688,9	533,3	644,7	655,6	670,6
62	$C_3H_4$ (Allen)	672,0	772,3	692,3	531,7	643,6	654,8	669,2
80	$C_3H_4$ (Cyclopropen)	645,6	751,2	669,4	506,1	620,6	631,9	648,2
81	$C_3H_6$ (Propylen)	811,1	922,5	827,1	664,0	786,4	9,962	811,3
82	$C_3H_6$ (Cyclopropan)	800,8	919,2	820,6	654,1	6,222	6,787	802,9
83	$C_3H_8$ (Propan)	941,3	1065,2	953,9	783,9	918,9	928,3	942,6
84	$C_4H_6$ (Butadien)	959,2	1099,8	985,4	773,7	925,0	940,1	959,0
85	$\mathrm{C_4H_6}$ (2-Butin)	8,026	8,1601	977,1	765,7	917,8	932,1	952,1
98	$C_4H_6$ (Methylencyclopropan)	938,7	1087,1	969,3	751,4	905,9	920,4	938,1
87	$C_4H_6$ (Bicyclobutan)	927,0	1082,8	961,7	740,3	8,768	912,5	933,7
88	$C_4H_6$ (Cyclobuten)	942,9	1092,9	974,1	758,2	913,3	928,0	948,3
89	$C_4H_8$ (Cyclobutan)	1075,5	1237,0	1102,6	881,7	1048,3	1061,8	1080,4
06	$C_4H_8$ (Isobuten)	1089,3	1243,9	1112,4	893,5	1058,5	1072,4	1091,9
91	$\mathrm{C_4H_{10}}$ (Butan)	1216,1	1382,2	1235,6	1010,8	1187,9	1200,7	1219,4
92	$C_4H_{10}$ (Isobutan)	1216,7	1383,9	1236,5	1011,1	1189,3	1202,3	1221,4
93	$C_5H_8$ (Spiropentan)	1208,0	1405,1	1248,9	973,6	1171,3	1189,0	1213,0
94	$C_6H_6$ (Benzol)	1302,2	1514,2	1352,5	1042,7	1251,9	1276,7	1305,8
95	$\mathrm{CH}_2\mathrm{F}_2$	417,1	498,7	433,9	318,6	402,3	409,7	416,1

Tabelle A.1: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis.

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
96	$CHF_3$	440,9	546,2	467,3	324,6	424,6	434,6	441,9
26	$\mathrm{CH_2Cl_2}$	348,4	416,7	365,5	272,2	337,3	345,0	351,6
86	CHCl <sub>3</sub>	323,5	408,4	350,8	236,8	312,1	323,0	330,9
66	$\mathrm{CH_3NH_2}$	545,5	622,6	553,0	421,6	524,8	531,6	542,6
100	$\mathrm{CH_3CN}$	589,4	679,4	609,5	442,2	561,7	573,3	587,7
101	$\mathrm{CH_3NO_2}$	574,3	716,4	615,2	354,1	533,5	553,7	570,1
102	$CH_3ONO$	571,8	8,802	611,3	353,8	532,6	552,0	568,2
103	$\mathrm{CH_3SiH_3}$	589,0	653,5	586,2	494,5	577,4	581,6	589,6
104	НСООН	480,2	579,2	504,9	341,9	456,9	468,5	480,0
105	$\mathrm{HCOOCH}_3$	747,2	886,5	777,6	561,0	716,5	731,6	746,3
106	$\mathrm{CH_3CONH_2}$	824,8	968,7	853,9	619,0	788,1	803,4	822,9
107	$\mathrm{CH_2NHCH_2}$	677,4	7.687	0,669	515,5	650,1	661,2	676,4
108	NCCN	494,3	592,4	530,3	302,8	453,4	472,1	492,1
109	$\mathrm{CH_3NHCH_3}$	814,8	933,0	828,8	642,9	787,2	797,3	813,1
110	$\mathrm{C_2H_5NH_2}$	822,0	941,3	836,3	650,4	795,2	805,4	819,9
1111	$ m H_2CCO$	516,1	2,609	541,3	380,7	488,1	500,1	512,8
112	$ m H_2COCH_2$	614,4	723,4	8,229	470,0	591,6	602,4	615,1
113	$\mathrm{CH_3CHO}$	643,2	746,3	663,2	500,0	619,2	8,629	642,7
114	ОСНСНО	610,9	733,0	644,5	435,4	580,0	595,7	610,5

Tabelle A.1: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis.

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
115	$\mathrm{C_2H_5OH}$	759,5	876,3	775,5	606,0	737,9	747,7	9,092
116	$\mathrm{CH_3OCH_3}$	749,1	864,5	764,2	595,8	726,2	735,9	748,5
117	$\mathrm{CH}_2\mathrm{SCH}_2$	587,5	687,0	608,0	462,1	568,2	578,9	589,7
118	$\mathrm{CH_3SOCH_3}$	802,2	945,6	830,0	613,5	773,7	788,8	806,0
119	$\mathrm{C_2H_5SH}$	720,4	856,8	734,6	584,7	701,9	711,1	722,5
120	$\mathrm{CH_{3}SCH_{3}}$	718,8	824,0	733,1	582,9	699,3	708,7	720,3
121	$ m H_2CCHF$	546,9	638,1	565,4	427,4	525,3	534,7	544,6
122	$\mathrm{C_2H_5Cl}$	647,9	743,6	662,4	532,1	631,3	639,7	650,0
123	$\mathrm{C_2H_3Cl}$	515,3	599,6	533,8	408,0	496,1	9,202	512,7
124	$\mathrm{C_2H_3CN}$	732,0	850,0	762,3	546,2	695,2	711,6	732,5
125	$\mathrm{CH_3COCH_3}$	925,7	1071,7	952,6	734,6	895,1	909,4	926,8
126	$CH_3COOH$	763,2	904,5	794,3	577,2	733,3	748,2	764,8
127	$\mathrm{CH_3COF}$	674,2	800,9	704,3	511,3	646,9	660,5	675,7
128	$CH_3COCI$	635,8	755,6	666,5	481,8	8,809	623,2	638,3
129	$C_3H_7Cl$	922,7	1060,4	944,0	759,0	6,006	912,2	926,5
130	$\mathrm{Me_2CHOH}$	1037,7	1197,6	1060,5	835,9	1010,7	1024,0	1041,4
131	$\mathrm{C_2H_5OCH_3}$	1027,3	1184,9	1049,0	826,0	998,2	1011,4	1028,0
132	$\mathrm{Me_{3}N}$	1086,0	1248,7	1106,9	865,2	1052,6	1066,5	1086,0
133	$C_4H_4O$	947,4	1124,9	992,8	725,9	907,4	928,1	950,6

Tabelle A.1: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis.

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
134	$\mathrm{C_4H_4S}$	915,4	1082,6	959,9	711,3	878,5	9,668	921,7
135	$\mathrm{C}_4\mathrm{H}_4\mathrm{NH}$	1020,0	1201,6	1063.8	780,0	974,4	995,5	1020,7
136	$\mathrm{C_5H_5N}$	1183,0	1388,9	1235,0	0,606	1128,1	1154,1	1183,0
137	HS	84,4	96,5	84,5	61,1	80,9	81,9	83,2
138	CCH	247,4	294,9	263,0	169,9	235,9	244,6	257,4
139	$\mathrm{C}_2\mathrm{H}_3$	425,0	484,9	436,0	338,6	407,4	413,6	422,2
140	$ m CH_3CO$	557,1	652,2	579,4	422,9	531,5	542,5	554,7
141	${ m H}_2{ m COH}$	388,7	455,5	400,1	293,7	372,4	378,3	386,4
142	$ m CH_3O$	379,7	440,8	389,6	292,5	363,2	368,1	378,0
143	$\mathrm{C_2H_5O}$	658,4	761,5	675,3	524,0	635,3	643,9	657,4
144	$ m CH_3S$	360,0	414,1	368,2	286,9	348,4	353,1	359,0
145	$\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5$	569,0	641,0	576,3	471,2	552,4	557,5	566,7
146	$\mathrm{Me_2CH}$	847,6	962,8	862,2	700,1	823,6	832,2	845,9
147	$\mathrm{Me_3C}$	1126,0	1284,8	1148,1	929,3	1095,7	1107,9	1126,9
148	$\mathrm{NO}_2$	228,1	320,6	266,5	58,9	191,6	209,8	221,9
MAA		2,8	83,5	18,3	117,4	20,0	10,4	
MA		-0.5	83,5	17,6	-117,4	-20,0	-10,4	
MARA		0,012	0,207	0,058	0,324	0,053	0,025	
$\sigma(\Delta)$		3,8	49,5	13,6	61,7	11,6	6,3	

Tabelle A.2: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
$\vdash$	105,6	103,6	102,1	101,2	100,7	100,5	100,4	100,4	100,4	100,5	103,3
2	58,0	58,0	58,0	57,4	56,5	55,7	55,0	54,6	54,3	54,2	56,0
3	56,5	56,2	56,2	55,6	54,6	53,3	52,1	51,1	50,3	49,6	46,9
4	87,2	84,4	81,8	80,0	79,0	78,6	78,4	78,3	78,3	78,3	6,62
5	199,5	194,5	190,3	187,7	186,5	185,9	185,6	185,3	184,9	184,5	179,6
9	186,3	180,6	175,3	171,8	170,0	169,1	168,8	168,6	168,6	168,6	170,6
2	317,1	309,3	302,4	298,1	295,9	294,7	294,1	293,6	293,2	292,8	289,2
$\infty$	430,0	419,1	409,4	403,1	399,6	397,9	397,0	396,4	395,9	395,5	392,5
6	89,4	86,5	83,5	81,2	7.67	78,7	78,1	7.77	77,4	77,2	79,0
10	193,8	187,8	181,6	177,0	174,0	172,2	171,1	170,3	169,8	169,4	170,0
11	312,6	303,5	294,3	287,4	283,0	280,4	278,8	277,8	277,1	276,6	276,7
12	117,7	114,6	111,1	108,2	106,1	104,7	103,7	103,1	102,6	102,2	101,3
13	251,0	244,6	237,6	231,9	227,8	225,2	223,5	222,4	221,6	221,0	219,3
14	155,2	152,0	148,4	145,2	142,6	140,8	139,5	138,6	138,0	137,5	135,2
15	157,0	152,1	148,2	146,0	144,9	144,3	144,0	143,9	143,9	143,9	144,4
16	138,0	133,9	130,9	129,5	128,7	128,2	127,7	127,4	127,1	126,8	123,4
17	230,6	224,5	220,1	217,9	216,7	215,9	215,4	214,9	214,6	214,3	214,0
18	324,1	315,9	310,2	307,3	305,0	305,1	304,6	304,1	303,8	303,6	302,8
19	163,3	157,5	152,5	149,2	147,2	146,0	145,2	144,6	144,2	144,0	144,7

Tabelle A.2: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
20	251,9	243,2	235,6	230,8	228,1	226,6	225,6	225,0	224,6	224,3	227,4
21	195,0	188,2	181,9	177,9	175,7	174.5	173,9	173,5	173,3	173,2	173,2
22	115,2	111,6	108,0	105,6	104,2	103,6	103,3	103,2	103,1	103,1	102,2
23	21,8	20,8	21,3	22,0	22,5	22,8	23,0	23,1	23,1	23,2	24,0
24	153,1	152,3	151,6	150,1	148,2	146,3	144,6	143,2	142,0	141,0	137,6
25	438,6	427,0	415,2	406,6	401,4	398,4	396,7	395,5	394,6	393,8	388,9
56	594,3	578,1	562,7	552,2	546,1	542,8	540,9	539,7	538,8	538,0	531,9
27	739,3	719,2	701,2	689,5	682,9	679,4	677,4	676,0	674,9	673,9	666,3
28	213,6	205,2	195,5	187,4	181,9	178,5	176,4	175,1	174,2	173,6	176,6
59	347,4	338,3	327,8	319,0	312,7	308,7	306,0	304,3	303,1	302,3	301,8
30	293,7	288,1	280,4	273,0	267,0	262,6	259,6	257,7	256,4	255,6	256,2
31	321,7	313,1	302,7	293,6	286,8	282,1	278,9	276,7	275,1	274,0	270,3
32	413,3	402,1	389,9	380,0	372,9	368,2	365,1	363,0	361,6	360,5	357,2
33	548,7	533,4	518,0	506,7	499,3	494,6	491,7	489,6	488,1	486,9	480,8
34	262,0	255,7	246,9	238,2	231,0	225,8	222,2	219,8	218,3	217,3	225,1
35	476,7	460,3	443,2	429,9	420,9	415,2	411,4	408,8	406,9	405,4	405,4
98	194,2	188,0	179,2	170,1	162,5	156,7	152,5	149,6	147,6	146,2	150,1
37	170,7	164,3	155,0	145,3	137,1	130,8	126,3	123,0	120,7	119,1	118,0
88	315.3	303.9	290.1	277.9	268.6	262.0	257.4	254.4	252.2	250.6	252.3

Tabelle A.2: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	6,0	0,4	0,5	9,0	0,7	8,0	6,0	1,0	Ref.
39	75,6	70,4	62,5	54,0	46,6	40,9	36,7	33,8	31,7	30,4	36,9
40	461,7	449,5	434,2	420,4	409,9	402,5	397,3	393,8	391,3	389,4	381,9
41	18,2	16,1	15,8	16,0	16,1	16,2	16,2	16,2	16,2	16,2	16,6
42	88,6	82,8	78,8	8,92	75,9	75,4	75,0	74,6	74,3	74,0	74,0
43	139,8	130,9	123,2	118,4	115,6	113,9	112,8	112,1	111,7	111,4	116,1
44	131,4	123,1	115,3	110,2	107,2	105,3	104,1	103,1	102,4	101,8	100,7
45	6,62	73,4	67,0	62,6	59,0	58,2	57,2	56,2	56,0	55,7	57,2
46	101,6	100,3	6,66	100,0	100,2	100,4	100,5	100,4	100,3	100,1	97,5
47	220,6	215,4	208,7	202,6	198,0	195,0	192,9	191,5	190,5	189,7	190,5
48	198,0	190,3	181,8	175,7	171,9	169,8	168,7	168,0	167,7	167,5	169,5
49	163,8	157,1	148,7	141,1	135,3	131,2	128,4	126,5	125,1	124,1	123,5
20	100,8	93,9	85,2	9,22	72,0	68,1	65,5	63,8	62,5	61,6	63,3
51	92,4	87,1	80,3	74,1	69,1	65,5	62,0	61,1	59,9	59,1	60,3
52	541,8	526,3	515,7	510,6	508,3	6,902	505,8	505,0	504,3	503,0	500,1
53	418,5	405,2	393,5	385,7	381,3	379,0	377,7	376,9	376,3	375,7	371,0
54	501,7	485,5	470,9	461,5	456,2	453,4	451,8	450,7	449,9	449,3	445,1
55	200,0	191,2	181,1	172,6	166,6	162,5	159,8	158,0	156,8	155,9	156,3
56	327,3	314,5	298,2	283,4	272,0	264,0	258,7	255,3	253,0	251,3	254,0
22	536,4	526,5	515,4	505,6	497,8	491,8	487,2	483,7	481,0	478,6	462,4

Tabelle A.2: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	0,7	8,0	6,0	1,0	Ref.
58	372,0	358,2	346,1	338,9	335,1	333,0	331,8	330,7	329,7	328,7	318,2
59	474,0	468,1	462,2	456,7	451,8	447,7	444,4	441,6	439,4	437,5	421,8
09	336,7	327,1	320,3	317,2	316,4	316,4	316,5	316,3	315,9	315,3	303,3
51	583,4	567,6	547,7	529,3	514,6	503,2	495,4	489,7	485,6	482,5	465,6
62	387,5	366,8	347,1	333,6	325,2	320,0	316,9	314,8	313,2	312,1	306,7
53	398,7	385,0	369,0	358,1	349,7	344,1	340,3	337,6	335,7	334,3	327,8
64	334,2	318,5	303,0	294,1	288,1	284,6	282,3	280,8	279,7	278,7	273,6
65	510,7	496,6	478,7	462,2	449,1	439,5	432,7	427,9	424,4	421,9	417,8
99	642,1	631,4	619,5	609,1	600,00	594,7	590,1	586,8	584,1	582,0	565,3
25	432,2	415,8	402,7	395,6	392,5	391,4	391,0	390,0	390,1	389,3	379,0
38	350,5	336,0	317,3	300,5	287,4	277,9	271,2	266,6	263,3	261,0	263,6
39	258,4	244,0	226,8	212,1	200,9	192,9	187,5	183,8	181,3	179,6	187,3
02	302,7	288,0	267,7	247,8	231,2	218,5	209,2	202,7	198,1	194,9	198,0
7.1	433,5	422,4	408,6	395,7	385,1	377,3	371,7	367,8	365,1	363,1	358,6
72	234,4	219,5	199,2	179,9	164,1	152,4	143,9	137,9	133,8	130,9	142,2
73	165,7	155,0	139,4	123,6	110,2	100,0	95,6	87,4	83,8	81,3	89,5
74	220,4	204,4	183,7	164,7	149,4	138,1	130,0	124,5	120,6	117,9	121,0
22	724,6	702,5	675,0	652,5	634,2	8,029	611,1	604,2	599,1	595,2	570,4
92	570.2	543.7	518.3	7.007.	489.4	482.5	478 1	475 1	0 647	471.9	157 1

Tabellen

Tabelle A.2: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Ńr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
2.	768,8	746,2	719,0	695,2	676,8	663,6	654,3	647,8	643,2	639,7	625,4
28	758,9	737,6	717,1	703,1	694,6	689,7	8,989	684,7	683,1	681,7	670,6
6.	762,3	740,0	718,4	703,3	694,0	688,6	685,3	683,1	681,5	680,1	669,2
0	741,3	719,3	6,269	682,9	673,6	0.899	664,5	662,1	660,2	658,6	648,2
	910,8	885,2	861,3	845,3	836,0	830,8	827,7	825,7	824,1	822,7	811,3
85	907,3	881,4	857,5	841,5	832,0	826,5	823,1	820,6	818,6	816,9	802,9
83	1051,7	1022,4	0,966	978,9	969,5	963,9	8,096	958,6	956,9	955,4	942,6
4	1085,5	1053,6	1023,8	1003,6	991,7	984,9	980,9	978,3	976,3	974,5	959,0
က်	1077,7	1046,9	1017,9	998,4	8,986	980,0	975,8	972,8	970,5	968,5	952,1
9	1072,7	1041,0	1011,0	990,4	977,9	970,4	965,8	962,5	959,9	957,7	938,1
2	1068,3	1036,3	1006,1	985,5	972,8	965,1	960,2	956,6	953.8	951,4	933,7
$\infty$	1078,4	1046,4	1016,3	995,7	983,2	975,9	971,3	968,2	965,7	963,6	948,3
6	1220,8	1185,2	1152,7	1131,1	1118,3	1110,9	1106,3	1103,0	1100,5	1098,3	1080,4
0	1227,9	1192,8	1160,6	1139,2	1126,7	1119,7	1115,4	1112,6	1110,3	1108,4	1091,9
П	1364,4	1325,8	1291,2	1268,7	1255,9	1248,7	1244,5	1241,6	1239,2	1237,2	1219,4
2	1366,1	1327,4	1292,8	1270,3	1257,5	1250,4	1246,1	1243,2	1240,8	1238,8	1221,4
33	1386,4	1345,3	1307,2	1281,3	1265,5	1256,0	1249.8	1245,4	1241,7	1238,6	1213,0
94	1494,5	1450,8	1409,3	1380,6	1363,0	1352,6	1346,1	1341,5	1338,0	1334,8	1305,8
5	492,3	479,1	464,6	452,5	443,6	437,3	432,9	429,8	427,5	425,8	416,1

Tabelle A.2: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
96	539,1	524,5	507,2	492,0	480,1	471,4	465,1	460,7	457,5	455,1	441,9
26	409,7	394,2	379,7	370,0	364,4	361,3	359,5	358,3	357,5	356,8	351,6
86	400,2	382,1	364,9	353,3	346,4	342,3	339,0	338,3	337,2	336,2	330,9
66	614,2	596,0	578,4	566,1	558,4	553,0	551,1	549,2	547,8	546,6	542,6
100	670,7	652,0	632,8	618,5	0,609	603,1	599,3	596,7	594,8	593,3	587,7
101	704,6	679,5	650,0	627,0	609,4	6,962	588,2	582,2	577,8	574,6	570,1
102	697,3	672,5	644,3	620,5	602,7	590,1	581,4	575,4	571,2	568,1	568,2
103	644,9	627,5	613,5	605,3	601,0	598,7	597,3	596,3	595,4	594,7	589,6
104	571,2	554,9	536,4	520,7	509,3	501,4	496,0	492,4	489,8	487,9	480,0
105	874,3	849,0	822,2	779,0	786,5	7,977	770,1	765,6	762,2	759,6	746,3
901	955,4	927,0	898,1	876,2	861,5	852,0	845,8	841,5	838,2	835,7	822,9
107	778,7	754,5	730,9	714,1	703,3	2,969	692,4	689,3	687,0	685,1	676,4
801	583,0	565,5	544,5	527,3	514,9	506,5	6,000	497,2	494,5	492,5	492,1
601	921,3	863,8	867.9	850,0	839,1	832,6	828,5	825,7	823,5	821,8	813,1
110	928,6	901,1	875,2	857,4	846,6	840,3	836,4	833,7	831,6	829,9	819,9
111	601,6	584,2	565,6	551,0	540,9	534,2	529,7	526,6	524,4	522,6	512,8
112	713,4	692,1	670,6	654,6	643,9	637,0	632,4	629,2	626,7	624,8	615,1
113	736,5	715,9	695,0	679,4	0,699	662,4	658,1	655,2	653,0	651,3	642,7
114	722,7	701,8	678,5	659,2	645,1	635,4	629,0	624,6	621,4	619,1	610,5

Tabellen

Tabelle A.2: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

0,3 0,4
816,2 799,3
804,6 787,7
633,4 $619,8$
870,0 848,9
766,7 751,8
594,3 580,6
554,4 $542,1$
985,7 967,1
1115,6 $1093,3$
1103,2 $1080,9$
1160,4 $1137,1$
1043,3   1018,4

Tabelle A.2: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
134	1067,1	1032,6	1000,0	977,6	963,8	955,6	950,4	946,8	944,0	941,6	921,7
135	1185,3	1149,3	1113,6	1088,0	1071,5	1061,1	1054,3	1049,5	1045,9	1042,8	1020,7
136	1370,2	1328,7	1287,9	1258,5	1239,6	1227,9	1220,3	1215,1	1211,1	1207.8	1183,0
137	94,8	91,4	88,2	86,2	85,0	84,3	83,8	83,6	83,4	83,2	83,2
38	291,3	281,8	271,7	264,3	259,9	257,3	255,0	254,9	254,3	253,0	257,4
139	479,0	465,3	451,9	442,7	437,2	434,2	432,4	431,2	430,2	429,4	422,2
40	643,8	625,6	606,5	591,9	581,8	575,3	571,0	568,0	565,7	564,0	554,7
11	449,5	436,6	423,3	413,0	406,1	401,6	398,5	396,4	394.8	393,5	386,4
42	434,8	421,7	408,3	398,3	391,8	387,8	385,1	383,3	382,0	380,8	378,0
43	751,2	728,6	7.907	691,3	681,7	8,529	672,1	669,5	667,5	665,8	657,4
14	408,2	395,1	383,0	375,2	370,7	368,2	366,7	365,6	364.8	364,1	359,0
15	633,3	615,8	0,009	589,8	584,1	581,0	579,1	577,8	576,7	575,6	566,7
16	950,7	923,7	899,2	883,2	874,1	869,0	866,0	863,8	862,0	860,4	845,9
17	1268,4	1231,8	1198,8	1177,2	1164,8	1157,8	1153,6	1150,6	1148,1	1145,9	1126,9
148	314,4	300,6	282,0	264,5	250,5	240,1	232,7	227,5	223,9	221,2	221,9
MAA	75,7		41,9	29,2	21,1	15,9	12,5	10,4	8,9	6,2	
ΙĄ	75,6		41,8	29,2	21,0	15,7	12,2	8,6	8,0	9,9	
IARA	0,188		0,107	0,074	0,051	0,036	0,026	0,022	0,019	0,018	
$\sigma(\Delta)$	45,0	35,3	25,9	18,9	14,5	11.7	10,0	0.6	8,3	7.7	

Tabelle A.3: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	0,7	8,0	6,0	1,0	Ref.
$\Box$	9,26	96,5	8,26	92,6	8,26	96,2	8,96	6,26	98,1	98,7	103,3
2	51,4	52,6	53,4	53,4	53,1	52,9	52,9	53,0	53,1	53,3	56,0
ಣ	53,2	53,7	53,7	52,8	51,4	50,2	49,4	48,7	48,3	48,0	46,9
4	81,0	7.67	78,1	6,92	76,2	75,9	75,9	76,1	76,3	76,6	6,62
ಬ	185,1	183,5	181,7	180,7	180,4	180,4	180,6	180,8	181,0	181,1	179,6
9	170,0	167,9	165,3	163,5	162,8	162,8	163,2	163,8	164,5	165,2	170,6
7	293,6	291,3	288,5	286,8	286,2	286,2	286,6	287,0	287,4	287,8	289,2
$\infty$	395,7	392,6	388,7	386,4	385,7	386,0	386,7	387,6	388,4	389,2	392,5
6	84,0	82,7	80,8	79,2	6,22	77,0	76,5	76,1	75,8	75,7	79,0
10	178,1	175,9	172,7	170,0	168,1	167,1	166,4	166,2	166,1	166,1	170,0
11	283,5	280,8	276,6	273,3	271,3	270,5	270,3	270,4	270,7	271,0	276,7
12	105,7	104,9	103,3	101,9	100,9	100,3	100,0	6,66	6,66	6,66	101,3
13	223,6	222,2	219,4	217,0	215,5	214,8	214,8	215,0	215,4	215,7	219,3
14	137,8	137,3	136,0	134,7	133,8	133,2	133,0	133,1	133,2	133,4	135,2
15	141,9	140,2	138,6	138,1	138,2	138,8	139,5	140,3	141,0	141,7	144,4
16	125,8	124,4	123,4	123,1	123,1	123,3	123,6	123,9	124,3	124,6	123,4
17	211,0	209,4	208,1	207,7	207,9	208,3	209,0	209,6	210,3	210,9	214,0
18	296,8	295,0	293.5	293,4	293,9	294,8	295,9	297,0	298,1	299,0	302,8
19	147,0	144,8	142,3	140,9	140,3	140,2	140,4	140,8	141,3	141,7	144,7

Tabelle A.3: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	0,7	8,0	6,0	1,0	Ref.
30	226,4	223,3	219,9	218,1	217,7	217,9	218,6	219,4	220,2	220,9	227,4
11	174,9	172,4	169,4	167,9	167,7	168,1	168,8	169,6	170,2	170,8	173,2
22	103,6	102,4	100,7	266	966	6,66	100,4	101,0	101,4	101,8	102,2
23	18,9	19,1	20,6	21,7	22,3	22,7	22,9	23,1	23,1	23,2	24,0
24	139,0	141,0	142,1	141,9	141,0	140,0	139,1	138,4	137,8	137,3	137,6
25	402,5	399,2	393,8	389,8	387,6	386,7	386,5	386,6	386,8	387,1	388,9
56	546,0	541,4	534,8	530,3	528,1	527,4	527,6	528,2	528,8	529,4	531,9
27	678,3	673,0	666, 1	661,8	660,1	659,0	9,099	661,5	662,5	663,3	666,3
<b>∞</b>	195,9	192,0	185,5	179,8	175,8	173,3	171,8	170,9	170,4	170,2	176,6
29	319,4	316,6	311,1	305,9	302,1	299,7	298,2	297,4	297,0	296,8	301,8
30	268,7	267,8	264,4	260,2	256,7	254,1	252,5	251,6	251,3	251,2	256,2
31	290,7	288,4	283,4	278,3	274,3	271,6	270,0	269,0	268,5	268,2	270,3
32	374,1	371,2	365,6	360,5	356,9	354,7	353,6	353,2	353,1	353,2	357,2
33	495,2	491,7	485,8	481,1	478,3	477,0	476,6	476,7	477,0	477,3	480,8
34	242,2	240,2	235,1	229,2	223,9	219,9	217,0	215,1	214,0	213,4	225,1
35	426,4	421,9	414,1	407,5	402,8	399,9	398,1	397,1	396,6	396,4	405,4
36	171,8	170,1	165,1	159,2	153,8	149,5	146,5	144,4	143,1	142,2	150,1
25	144,4	142,7	137,5	131,4	126,0	121,9	119,0	117,1	115,9	115,1	118,0
∞	271.6	269.0	262.5	256.0	250.9	247.4	245.4	244.2	2436	243 4	252.3

Tabellen

Tabelle A.3: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	8,0	0,9	1,0	Ref.
	54,6	53,3	48,7	43,0	37,7	33,6	30,7	28,7	27,5	8'92	36,9
	414,6	411,5	404,1	396,2	390,5	386,4	383,7	382,1	381,1	380,5	381,9
	16,0	14,8	15,2	15,7	15,9	16,1	16,1	16,2	16,2	16,2	16,6
42	9,62	8,92	74,9	74,2	74,1	74,1	74,0	73,9	73,7	73,5	74,0
43	121,8	117,2	113,1	111,0	110,2	110,0	110,0	110,1	110,2	110,2	116,1
44	116,2	112,0	107,4	104,7	103,4	102,7	102,3	101,9	101,6	101,2	7,001
45	67,2	64,4	200,2	58,2	6,92	56,1	55,8	52,2	55,3	55,2	57,2
	94,4	95,2	96,2	97,1	6,26	98,5	0,66	99,2	99,3	99,3	97.5
47	198,3	197,8	195,1	192,0	189,7	188,2	187,2	186,7	186,3	186,1	190,2
25	180,2	176,7	171,8	168,2	166,3	165,5	165,3	165,4	165,6	165,8	169,5
_	142,6	140,4	135,8	131,2	127,6	125,2	123,5	122,5	121,7	121,2	123,5
	82,8	80,1	74,9	70,0	66,3	63,8	62,2	61,1	60,4	59,8	63,3
51	74,2	72,9	69,3	65,5	62,3	0,09	58,4	57,3	56,7	56,3	60,3
52	495,6	491,7	489,0	488,7	489,6	490,9	492,4	493,9	495,4	496,6	500,1
	381,9	378,1	373,0	369,8	368,5	368,3	368,6	369,2	369,7	370,1	371,0
54	455,9	451,0	444,8	441,1	439,8	439,7	440,3	441,1	441,9	442,5	445,1
55	171,6	169,0	163,9	159,4	156,1	154,1	152,9	152,3	152,0	151,9	156,3
26	282,6	279,2	270,9	262,4	255,6	251,0	248,0	246,3	245,3	244,8	254,0
22	483,0	484,6	482,6	479,3	475,8	472,8	470,5	468,8	467,6	466,7	462,4

Tabelle A.3: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	0,7	8,0	6,0	1,0	Ref.
58	339,0	335,5	330,8	328,2	327,1	326,8	326,7	326,5	326,1	325,6	318,2
59	430,2	433,6	434,4	433,4	431,5	429,7	428,2	427,2	426,5	426,0	421,8
09	311,4	310,3	308,9	308,9	309,0	311,1	312,1	312,8	313,0	312,9	303,3
61	506,6	507,1	6,000	492,8	485,3	479,3	474,8	471,8	469,9	468,7	465,6
62	339,2	333,5	325,0	318,7	314,8	312,4	311,0	310,1	309,4	308,9	306,7
63	358,8	353,7	345,9	339,6	335,2	332,4	330,7	329,6	328,8	328,3	327,8
64	301,1	293,7	285,7	280,8	278,2	277,0	276,4	276,1	275.8	275,5	273,6
65	448,8	447,4	440,2	431,9	424,7	419,3	415,5	413,0	411,4	410,5	417,8
99	576,1	580,1	579,6	577,0	573,9	571,2	569,3	568,1	567,5	567,1	565,3
29	392,9	389,8	385,8	384,2	384,2	385,1	386,0	386,5	386,7	386,5	379,0
89	308,2	302,3	291,1	280,1	271,2	264,6	259,9	256,7	254,6	253,4	263,6
69	224,9	218,2	207,3	197,3	189,4	183,8	180,0	177,6	176,1	175,2	187,3
20	248,8	245,9	235,5	223,0	211,8	202,8	196,1	191,5	188,5	186,7	198,0
71	379,5	380,4	376,3	370,4	364,6	360,1	356,9	354,8	353,6	353,0	358,6
72	186,4	180,7	168,3	155,6	145,0	137,0	131,5	127,8	125,4	124,0	142,2
73	126,9	124,0	115,2	104,7	95,3	88,0	82,8	79,3	77,0	75,6	89,5
74	171,1	166,3	154,8	142,6	132,1	124,0	118,4	114,5	112,1	110,5	121,0
75	633,1	631,1	621,0	9,609	599,8	592,1	586,5	582,7	580,1	578,3	570,4
92	505,5	498,2	487,2	479,0	473,7	470.5	468,5	467,1	466,1	465.1	457.1

Tabellen

Tabelle A.3: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,2	0,0	0,7	8,0	0,0	1,0	$\operatorname{Ref}$ .
22	682,3	679,5	668,5	656,4	646,0	638,0	632,3	628,4	625,9	624,4	625,4
78	695,2	689,3	8,089	674,8	671,6	670,2	869.8	670,0	670,2	670,5	670,6
62	698,4	691,6	682,0	675,1	671,2	669,3	668,7	668,6	8,899	669,1	669,2
80	8,529	669,6	660,5	653,0	650,1	648,3	647,5	647,3	647,3	647,4	648,2
81	834,9	828,1	818,5	812,0	808,8	7,208	807,8	808,4	809,1	7,608	811,3
83	828,8	822,3	813,3	807,3	804,2	803,0	802,8	803,0	803,3	803,6	802,9
83	963,3	956,1	946,4	940,2	937,5	936,9	937,4	938,4	939,5	940,4	942,6
84	995,0	986,0	973,6	965,0	960,4	958,5	958,0	958,3	958,8	959,2	959,0
85	986,5	978,2	966,5	958,6	954,4	952,6	952,1	952,3	952,6	952,8	952,1
98	979,2	970,7	958,7	950,2	945,5	943,2	942,2	942,0	942,0	942,1	938,1
28	972,3	964,2	952,7	944,6	940,1	937,8	936,7	936,3	936,1	935,9	933,7
88	984,5	976,3	964,5	956,3	951,6	949,4	948,5	948,3	948,4	948,5	948,3
89	11114,7	1106,4	1094,5	1086,6	1082,4	1080,6	1080,1	1080,3	1080,7	1081,1	1080,4
06	1124,0	1115,3	1103,0	1094,7	1090,5	1089,0	1089,0	1089,6	1090,4	1091,1	1091,9
91	1248,6	1239,5	1227,0	1218,9	1215,2	1214,2	1214,7	1215,7	1216,9	1217,9	1219,4
92	1249,8	1240,9	1228,6	1220,6	1216,9	1215,9	1216,3	1217,4	1218,6	1219,6	1221,4
93	1262,9	1253,0	1238,8	1229,0	1223,5	1220,7	1219,4	1218,9	1218,7	1218,5	1213,0
94	1368,2	1357,6	1341,6	1329,9	1322,8	1318,9	1316,9	1315,8	1315,2	1314,6	1305,8
95	439,0	437,5	432,2	426,9	422,7	419,6	417,7	416,5	415,9	415,6	416,1

Tabelle A.3: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
96	474,2	473,6	467,8	461,0	455,1	450,5	447,3	445,2	443,9	443,1	441,9
26	369,6	365,1	358,7	354,5	352,4	351,6	351,5	351,6	351,8	351,9	351,6
86	356,2	351,0	343,4	338,1	335,2	333,6	332,9	332,6	332,4	332,2	330,9
66	558,4	553,5	546,3	541,0	537,9	536,2	536,0	536,0	536,3	536,7	542,6
100	615,0	8,609	601,1	593,0	589,1	586,3	584,7	583,0	583,5	583,4	587,7
101	622,5	615,8	602,1	589,2	579,1	572,0	567,2	564,2	562,3	561,2	570,1
102	618,4	611,7	598,1	584,8	574,2	266,7	561,7	558,5	556,6	555,6	568,2
103	591,1	587,1	582,6	580,4	580,1	6,082	582,0	583,3	584,6	585,6	589,6
104	509,8	506,5	498,7	491,1	485,4	481,6	479,3	478,1	477,5	477,2	480,0
201	786,2	781,1	770,4	6,092	754,0	749,6	747,1	745,7	745,0	744,7	746,3
901	863,5	857,0	845,2	835,4	828,6	824,5	822,1	850,8	820,2	819,8	822,9
201	9,902	700,3	690,5	683,0	678,3	675,7	674,2	673,5	673,2	673,0	676,4
801	535,0	528,4	517,0	506,5	498,4	492,6	488,7	486,1	484,5	483,4	492,1
601	837,9	831,1	821,0	813,7	809,6	807,6	806,9	806,9	807,1	807.5	813,1
110	845,3	838,5	828,5	821,2	817,2	815,3	814,7	814,8	815,2	815,7	819,9
111	545,8	540,7	532,1	524,7	519,6	516,4	514,6	513,6	513,0	512,6	512,8
112	644,3	639,1	630,4	623,3	618,7	616,0	614,5	613,8	613,4	613,2	615,1
113	669,3	664,2	655,5	648,4	643,8	641,2	640,0	639,5	639,5	639,6	642,7
114	650,7	645,9	635,5	625,6	618,0	612,9	2,609	608,0	0,209	606,5	610,5

Tabelle A.3: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

1	0,2	6,0	0,4	0,2	0,0	0,7	8,0	6,0	1,0	Ref.
783,5	778,0	769,2	762,5	758,7	757,0	756,5	756,6	757,0	757,5	760,6
772,1	8,992	757,9	751,2	747,2	745,2	744,5	744,5	744,8	745,1	748,5
614,9	608,0	599,4	593,0	591,3	590,3	590,1	590,5	590,5	590,6	589,7
839,3	830,0	818,5	809,2	803,8	801,2	800,3	800,3	800,0	801,0	806,0
0	735,1	726,0	720,4	718,1	717,6	718,1	719,0	719,8	720,6	722,5
740,3	733,0	723,8	718,1	715,6	715,1	715,6	716,4	717,3	718,0	720,3
2	567,2	559,8	553,5	549,4	547,0	545,7	545,2	545,0	545,0	544,6
2	663,4	655,4	650,3	648,0	647,4	647,6	648,2	648,9	649,4	650,0
0	533,6	525,7	520,2	517,3	516,1	515,8	515,0	516,2	516,4	512,7
9	762,4	750,7	741,3	735,0	731,2	729,1	728,0	727,4	727,1	732,5
962,4	955,5	944,1	935,1	929,6	926,6	925,2	924,8	924,9	925,0	926,8
0	6,797,9	787,3	778,0	771,4	767,3	764,9	763,7	763,2	762,9	764,8
712,1	6,202	698,5	8,689	683,3	6,879	676,3	674,8	674,0	673,5	675,7
ಬ	667,2	656,6	648,2	642,7	639,4	637,7	636,0	636,5	636,3	638,3
954,4	946,7	936,0	929,0	925,7	924,7	924,9	925,5	926,3	926,9	926,5
1072,5	1065,3	1053,8	1045,4	1040,6	1038,5	1037,8	1038,0	1038,6	1039,1	1041,4
1060,7	1053,5	1041,8	1033,2	1028,2	1025,8	1025,0	1025,0	1025,4	1025,9	1028,0
1120,0	1111,6	1098,8	1089,8	1084,6	1082,0	1081,1	1081,0	1081,3	1081,7	1086,0
1004,7	962,000	984,7	974,2	967,0	962,4	959,5	957,7	956,5	955,6	950,6

Tabelle A.3: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	6,0	0,4	0,5	0,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
134	971,1	961,8	948,9	939,7	934,2	931,2	929,7	928,8	928,2	927,7	921,7
135	1076,9	1068,4	1054,5	1043,7	1036,5	1032,0	1029,2	1027,5	1026,3	1025,4	1020,7
136	1250,0	1239,9	1223,5	1210,5	1201,9	1196,4	1193,0	1190,9	1189,5	1188,5	1183,0
137	85,1	83,7	82,2	81,3	81,0	81,1	81,3	81,5	81,8	82,0	83,2
138	266,5	262,8	257,2	252,9	250,5	249,2	248,7	248,6	248,7	248,8	257,4
139	440,1	435,9	429,8	425,4	423,0	422,0	421,7	421,8	422,0	422,2	422,2
140	585,2	580,0	572,3	565,1	560,1	557,1	555,3	554,4	554,0	553,7	554,7
141	404,4	401,5	396,1	391,6	388,5	386,7	385,8	385,4	385,2	385,2	386,4
42	393,4	390,0	384,2	379,6	376,7	375,1	374,4	374,1	374,0	374,0	378,0
43	682,6	677,0	668,1	661,5	657,6	655,6	654,7	654,5	654,5	654,6	657,4
44	371,9	367,9	362,7	359,5	358,0	357,5	357,6	357,9	358,2	358,5	359,0
45	581,9	577,1	6,076	566,9	565,1	564,6	564,8	565,3	565,0	566,3	566,7
46	871,3	864,4	854,9	848,8	845,9	844,9	845,0	845,5	846,1	846,6	845,9
47	1160,8	1151,9	1139,6	1131,4	1127,4	1126,1	1126,0	1126,6	1127,3	1127,9	1126,9
148	269,5	264,6	253,8	242,4	233,0	225,9	220,9	217,5	215,2	213,8	221,9
MAA	23,3	19,4	12,7	7,7	5,0	3,9	3,8	3,8	3,8	3,7	
ЛA		18,6	11,6	5,9	2,1	-0,1	-1,3	-1,8	-2,1	-2,1	
MARA		0,059	0,041	0,026	0,017	0,014	0,015	0,016	0,017	0,017	
$\sigma(\Delta)$	16.2	14.5	11.4	× 2	о 73	5. C	46	4.4	4.4	75	

Tabelle A.4: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	6,0	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
П	104,8	102,9	101,2	100,2	2,66	99,5	9,66	6,66	100,2	100,5	103,3
2	56,3	56,6	56,7	56,0	55,3	54,7	54,4	54,2	54,2	54,2	56,0
3	26,7	56,3	55,6	54,2	52,5	51,1	50,1	49,3	48,8	48,4	46,9
4	83,3	81,8	80,0	78,5	2,22	77,0	8,92	8,92	77,0	77,2	6,62
ಬ	189,2	187,5	185,3	183,9	183,1	182,8	182,6	182,5	182,4	182,3	179,6
9	172,6	170,9	168,2	166,2	165,1	164,8	164,9	165,3	165,8	166,3	170,6
7	298,1	296,1	293,2	291,1	290,0	289,6	289,5	289,6	289,6	289,7	289,2
$\infty$	401,1	398,7	394,9	392,2	390,9	390,6	390,8	391,1	391,5	391,8	392,5
6	86,1	84,7	82,6	2,08	79,2	78,2	77,4	6,92	76,5	76,3	79,0
10	178,8	177,4	174,6	171,9	170,0	168,7	167,9	167,5	167,2	167,1	170,0
11	283,4	282,3	278,9	275,9	273,9	272,9	272,5	272,4	272,4	272,5	276,7
12	103,6	103,8	102,8	101,8	100,9	100,5	100,2	100,1	100,1	100,1	101,3
13	219,8	220,4	218,8	217,0	215,9	215,4	215,4	215,7	216,0	216,3	219,3
14	135,7	136,3	135,6	134,6	133,8	133,4	133,2	133,3	133,4	133,6	135,2
15	148,8	146,0	143,4	142,0	141,5	141,5	141,8	142,2	142,7	143,1	144,4
16	133,2	130,4	128,2	127,0	126,3	125,9	125,8	125,8	125,9	126,0	123,4
17	222,3	218,5	215,5	213,7	212,8	212,4	212,4	212,5	212,8	213,0	214,0
18	311,9	307,3	303,5	301,5	300,2	300,3	300,4	300,8	301,3	301,8	302,8
19	152,7	149,9	146,8	144,7	143,5	143,0	142,8	142,9	143,0	143,2	144,7

Tabelle A.4: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
20	234,6	230,7	226,5	223,7	222,5	222,0	222,1	222,4	222,8	223,1	227,4
21	177,6	175,6	172,8	171,0	170,5	170,7	171,1	171,6	172,0	172,3	173,2
22	104,3	103,5	102,0	101,0	100,8	101,1	101,5	101,9	102,3	102,5	102,2
23	21,2	20,7	21,7	22,4	22,9	23,1	23,2	23,3	23,3	23,3	24,0
24	136,6	139,0	140,3	140,2	139,5	138,6	137,8	137,2	136,7	136,3	137,6
25	395,4	394,8	391,1	388,1	386,5	385,9	385,9	386,1	386,5	386,7	388,9
26	544,4	542,3	536,0	532,8	530,6	529.8	529,8	530,1	530,5	530,8	531,9
27	681,7	678,8	672,7	668,4	666,2	665,5	665,5	8,299	666,2	666,5	666,3
28	184,4	183,1	178,6	174,3	171,4	169,7	168,8	168,4	168,3	168,3	176,6
67	309,4	309,3	305,7	301,8	298,9	297,0	296,0	295,5	295,4	295,4	301,8
30	256,0	257,9	256,5	253,9	251,5	249,9	249,0	248,7	248,7	249,0	256,2
31	280,3	280,8	277,6	273,9	270,8	268,9	267,7	267,2	267,0	266,9	270,3
32	366,0	365,7	361,9	357,9	355,0	353,2	352,4	352,2	352,2	352,4	357,2
33	491,5	490,8	486,3	482,3	479,8	478,5	478,0	478,0	478,2	478,4	480,8
34	229,4	230,1	227,1	222,7	218,6	215,4	213,3	211,9	211,2	211,0	225,1
35	420,3	419,3	413,6	407,9	403,8	401,0	399,2	398,2	397,5	397,2	405,4
98	158,3	159,4	156,6	152,3	148,2	144,9	142,7	141,2	140,3	139,9	150,1
37	129,5	130,9	128,1	123,9	120,0	117,0	115,1	113,9	113,2	112,8	118,0
88	260,4	261,3	257,2	252,2	248,1	245,4	243,9	243,1	242,7	242,6	252,3

Tabelle A.4: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

0,1	0,2	6,0	0,4	0,5	9,0	0,7	8,0	6,0	1,0	Ref.
48,0	47,9	44,4	39,5	34,8	31,2	28,7	27,1	26,1	25,6	36,9
91,5	393,1	389,5	384,8	381,0	378,5	377,2	376,6	376,4	376,4	381,9
17,3	15,9	16,0	16,2	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,2	16,6
77,3	75,1	73,4	73,0	73,1	73,2	73,3	73,3	73,2	73,0	74,0
117,8	114,3	110,9	109,2	108,7	108,8	109,0	109,2	109,4	109,5	116,1
110,7	108,2	104,7	102,7	101,9	101,6	101,4	101,2	101,0	100,7	100,7
63,3	61,6	58,6	26,7	55,7	55,2	55,0	54,9	54,8	54,7	57,2
94,8	95,2	95,9	26,2	97.5	98,1	98,6	8,86	98,9	98,9	97.5
190,1	191,2	189,7	187,6	185,9	185,0	184,5	184,4	184,3	184,3	190,5
172,1	170,8	167,3	164,7	163,5	163,3	163,4	163,8	164,3	164,7	169,5
132,8	132,8	129,8	126,5	123,8	122,1	121,0	120,3	119,9	119,7	123,5
74,4	73,6	66,69	66,1	63,2	61,3	60,1	59,4	58,9	58,6	63,3
68,9	2,89	65,0	62,7	60,1	58,1	56,8	56,0	52,5	55,3	60,3
516,4	6,802	503,0	500,1	498,9	498,5	498,8	499,3	499,9	500,2	500,1
382,0	379.8	375,4	372,3	370,9	370,5	370,6	370,9	371,2	371,4	371,0
457,3	454,3	448,9	445,3	443,7	443,3	443,5	443,9	444,4	444,7	445,1
164,0	163,7	160,2	156,7	154,1	152,6	151,8	151,4	151,3	151,3	156,3
262,7	263,7	258,8	252,7	247,8	244,5	242,6	241,8	241,5	241,5	254,0
467,5	472,1	472,4	470,8	468,6	466,6	465,0	464,0	463,4	462,9	462,4

Tabelle A.4: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
58	327,3	327,0	324,5	323,3	323,2	323,6	324,0	324,2	324,1	323,8	318,2
59	420,9	425,5	427,2	426,9	425,7	424,5	423,5	423,0	422,8	422,6	421,8
09	307,3	306,7	305,7	306,1	307,4	308,9	310,1	310,9	311,3	311,4	303,3
61	481,9	487,2	484,8	479,6	474,3	470,0	466,9	465,0	463,9	463,5	465,6
62	320,7	319,9	314,8	311,0	308,7	307,5	307,0	306,7	306,5	306,4	306,7
53	340,5	339,6	334,9	330,8	328,1	326,6	325,8	325,5	325,4	325,3	327,8
64	287,8	283,8	278,2	275,0	273,6	273,3	273,4	273,5	273,5	273,5	273,6
65	424,7	428,1	424,7	419,4	414,4	410,7	408,2	406,8	406,1	405,8	417,8
99	562,7	568,4	569,4	568,0	565,9	564,0	562,9	562,4	562,3	562,5	565,3
22	384,1	383,0	380,4	379,7	380,5	381,9	383,2	384,1	384,5	384,6	379,0
38	284,1	283,1	275,9	267,8	261,2	256,3	253,0	250,9	249,7	249,1	263,6
39	207,3	204,4	196,5	188,7	182,6	178,2	175,4	173,7	172,8	172,5	187,3
02	228,4	229,5	222,4	212,4	203,1	195,6	190,1	186,4	184,2	182,9	198,0
71	367,1	370,0	367,6	363,0	358,2	354,5	352,0	350,0	349,9	349,6	358,6
72	160,6	160,3	152,2	142,7	134,6	128,6	124,6	122,1	120,7	120,0	142,2
73	112,1	112,1	105,6	97,0	89,1	82,9	78,6	75,8	74,0	73,1	89,5
74	155,0	153,7	145,0	134,7	125,7	118,8	114,0	110,9	109,0	107,9	121,0
75	6,009	605,3	600,3	592,7	585,8	580,3	576,5	574,0	572,5	571,7	570,4
92	479,3	478,5	472,3	467.5	464.6	463,1	462,3	461,9	461,6	461,2	457,1

Tabelle A.4: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
22	648,0	652,4	647,0	639,0	631,6	626,0	622,1	619,7	618,3	617,7	625,4
78	685,7	684,2	678,3	673,7	671,2	670,2	670,0	670,2	670,5	670,7	670,6
79	8,889	686,5	679,5	674,0	8,029	669,3	6.899	668,0	669,1	669,3	669,2
80	662,0	664,0	657,6	652,5	649,5	648,1	647,5	647,4	647,4	647,4	648,2
81	830,9	828,3	820,8	815,2	812,2	811,0	810,8	811,0	811,4	811,7	811,3
82	824,2	821,9	815,0	810,0	807,2	806,0	805,5	805,5	805,5	805,4	802,9
83	964,6	961,4	953,4	947,6	944,5	943,3	943,2	943,5	943,9	944,2	942,6
84	983,9	8,086	971,7	964.8	961,1	959,5	959,1	959,3	959,7	960,0	959,9
85	974,9	972,5	964,3	958,2	954,9	953,5	953,1	953,2	953,5	953,6	952,1
98	0,296	964,5	956,0	949,5	945,7	943,8	943,0	942,8	942,8	942,7	938,1
87	959,6	957,6	949,6	943,6	940,1	938,3	937,4	937,0	936,7	936,4	933,7
88	972,1	970,0	961,8	955,5	951,8	950,0	949,3	949,1	949,1	949,1	948,3
88	1107,5	1105,1	1096,5	1090,0	1086,2	1084,4	1083,7	1083,5	1083,5	1083,5	1080,4
06	1117,6	1114,8	1105,6	1098,6	1094,8	1093,2	1092,8	1093,0	1093,4	1093,7	1091,9
91	1247,7	1244,3	1234,3	1227,0	1223,2	1221,6	1221,3	1221,6	1222,0	1222,3	1219,4
92	1248,8	1245,6	1235,9	1228,7	1224,8	1223,3	1223,0	1223,2	1223,7	1224,0	1221,4
93	1247,8	1245,5	1235,9	1228,5	1224,2	1222,0	1220,8	1220,3	1219,9	1219,5	1213,0
94	1340,3	1339,6	1329,9	1322,0	1317,3	1314,8	1313,7	1313,2	1313,0	1312,7	1305,8
95	430,8	431,6	428,0	423,6	420,0	417,4	415,8	414,9	414,4	414,3	416,1

Tabelle A.4: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
96	458,0	460,9	457,7	452,9	448,3	444,8	442,4	440,9	440,2	439,9	441,9
26	363,9	361,9	357,1	353,7	352,0	351,5	351,4	351,6	351,8	351,9	351,6
86	344,2	342,6	337,5	333,0	331,9	331,1	330,0	330,9	331,0	330,9	330,0
66	557,2	555,2	549,4	544,5	541,4	539,8	539,0	538,7	538,6	538,7	542,6
100	605,9	601,9	596,0	590,2	586,7	584,5	583,3	582,8	582,6	582,6	587,7
101	8,262	597,7	588,8	579,1	571,3	565,8	562,2	560,0	558,8	558,2	570,1
102	595,8	595,3	586,0	575,6	567,2	561,1	557,1	554,8	553,5	552,9	568,2
103	603,6	598,7	593,0	589,5	587,8	587,4	587,6	588,1	588,7	589,1	589,6
104	491,2	492,9	488,6	483,4	479,4	476,8	475,4	474,9	474,7	474,8	480,0
105	9,792	768,3	761,5	754,4	749,1	745,8	744,0	743,1	742,8	742,8	746,3
106	845,2	845,4	838,0	830,7	825,5	822,3	820,5	819,6	819,2	819,0	822,9
107	698,5	696,5	689,2	683,0	679,0	676,6	675,2	674,4	674,0	673,7	676,4
108	507,6	507,2	500,4	493.2	487,6	483,7	481,2	479,7	478,9	478,6	492,1
109	835,4	832,7	824,7	818,1	814,0	811,8	810,6	810,2	810,0	810,0	813,1
110	841,9	839,7	831,9	825,5	821,6	819,5	818,6	818,3	818,2	818,3	819,9
1111	529,0	528,7	523,4	518,2	514,6	512,5	511,4	510,9	510,8	510,8	512,8
112	634,3	633,2	626,9	621,3	617,5	615,2	614,0	613,4	613,1	612,9	615,1
113	658,6	657,9	652,0	646,4	642,7	640,6	639,6	639,3	639,4	639,5	642,7
114	626,6	628,1	622,1	615,2	8,609	606,2	604,2	603,3	603,0	603,0	610,5

Tabelle A.4: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	6,0	0,4	0,5	9,0	0,7	8,0	0,6	1,0	Ref.
115	2,222	776,5	770,0	764,5	761,1	759,4	758,8	758,7	758,9	759,1	9,092
116	768,1	766,4	759,5	753,5	749,8	747,7	746,8	746,5	746,5	746,6	748,5
117	608,0	605,7	599,0	594,6	592,4	591,5	591,3	591,4	591,4	591,5	589,7
118	829,6	826,9	817,6	809,0	805,2	802,9	802,0	801,9	802,1	802,3	0,908
119	741,2	737,8	730,5	725,4	722,9	722,1	722,2	722,6	723,0	723,3	722,5
120	739,9	736,2	728,5	723,2	720,6	719,7	719,7	720,1	720,5	720,8	720,3
121	562,1	561,6	556,3	551,3	547,9	545,0	544,9	544,5	544,4	544,4	544,6
122	667,2	664,6	658,2	653,6	651,4	650,5	650,5	8,029	651,1	651,3	0.029
123	531,4	529,4	523,6	519,2	516,9	516,0	515,0	516,1	516,3	516,5	512,7
124	750,5	749,2	741,5	734,6	729,9	727,2	725,8	725,2	725,1	725,1	732,5
125	949,2	948,5	940,7	933,8	929,3	8,926	925,7	925,4	925,5	925,6	8,926
126	781,9	783,6	777,5	771,0	766,3	763,4	761,9	761,3	761,1	761,2	764,8
127	693,6	694,9	689,2	682,9	678,0	674,8	672,9	672,0	671,6	671,5	675,7
128	656,6	655,7	648,8	642,7	638,6	636,4	635,3	634,9	634,9	634,9	638,3
129	950,3	947,4	939,1	933,1	930,0	928,8	928,6	928,9	929,2	929,4	926,2
130	1064,1	1063,1	1055,0	1048,1	1043,9	1041,8	1041,0	1041,0	1041,2	1041,3	1041,4
131	1054,4	1052,5	1043,7	1036,3	1031,7	1029,2	1028,1	1027,8	1027,9	1027,9	1028,0
132	1116,0	1113,0	1103,0	1094,9	1089,9	1087,0	1085,6	1085,0	1084,7	1084,6	1086,0
133	6,226	978,7	971,2	964,3	959,5	956,4	954,7	953,7	953,1	952,6	950,6

Tabelle A.4: Fortsetzung: Atomisierungsenergien der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0.5	0,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
134	948,4	946,8	938,8	932,8	929,3	927,5	926,8	926,4	926,2	925,9	921,7
135	1051,7	1051,5	1043,1	1035,7	1030,8	1027,7	1025,8	1024,7	1023,9	1023,3	1020,7
136	1219,0	1218,6	1208,7	1199,9	1193,9	1190,1	1187,9	1186,7	1185,9	1185,3	1183,0
137	86,4	85,3	83,8	82,8	82,4	82,3	82,4	82,5	82,6	82,8	83,2
138		256,4	252,6	249,5	247,8	247,1	247,0	247,2	247,4	247,7	257,4
39		434,9	430,1	426,2	424,1	423,1	422,8	422,8	422,9	423,0	422,2
40		572,2	566,8	561,4	557,5	555,2	553,9	553,3	553,1	553,0	554,7
41		398,4	394,6	391,0	388,4	386,9	386,1	385,7	385,5	385,4	386,4
42		388,6	384,1	380,1	377,5	376,0	375,2	374.8	374,6	374,5	378,0
43		675,2	668,5	8,299	659,3	657,3	656,4	656,0	655,8	655,7	657,4
44		369,2	364,9	361,9	360,4	359,8	359,6	359,7	359,8	359,9	359,0
45		581,2	575,8	571,8	569,8	568,9	568,6	568,6	568,7	568,8	566,7
46		9,798	860,0	854,4	851,3	850,0	849,6	849,6	849,7	849,7	845,9
47	١ ١	1151,9	1139,6	1131,4	1127,4	1126,1	1126,0	1126,6	1127,3	1127,9	1126,9
48			238,1	229,9	222,8	217,5	214,0	211,7	210,4	209,6	221,9
MAA			8,8	4,7	2,9	3,0	3,5	3,7	3,9	3,9	
IA			8,5	3,9	6,0	-0.9	-1,9				
IARA			0,026	0,015	0,010	0,013	0,016				
$( \overline{\Diamond})$			6.7	4.8	3.9	3.9	4.3				

Tabelle A.5: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
Н	$\text{Li} \to \text{Li}^+$	5,54	5,47	5,58	5,34	5,34	5,34	5,39
2	$\mathrm{Be} \to \mathrm{Be}^+$	9,03	9,03	9,00	8,05	9,29	9,29	9,32
3	$\mathrm{B} \to \mathrm{B}^+$	8,61	8,62	8,63	7,93	8,17	8,21	8,30
4	$C \rightarrow C^+$	11,45	11,67	11,54	10,79	11,15	11,18	11,26
ಬ	$N  o N^+$	14,59	14,99	14,75	13,96	14,45	14,47	14,54
9	+0 ← 0	14,01	14,00	14,04	11,98	13,37	13,42	13,61
7	F → F+	17,66	17,99	17,69	15,73	17,21	17,27	17,42
$\infty$	$\mathrm{CH_4}  o \mathrm{CH_4}^+$	12,40	12,32	12,25	11,84	12,63	12,65	12,62
6	$\mathrm{NH_3}  ightarrow \mathrm{NH_3^+}$	10,15	10,49	10,22	8,73	10,02	10,11	10,18
10	$OH \rightarrow OH^+$	13,14	13,39	13,18	11,42	12,79	12,86	13,01
11	$\mathrm{OH}_2  o \mathrm{OH}_2^+$	12,56	12,97	12,63	11,02	12,41	12,50	12,62
12	${ m FH} ightarrow { m FH}^+$	16,03	16,50	16,10	14,33	15,85	15,94	16,04
13	$Na \rightarrow Na^+$	5,34	5,36	5,36	4,95	4,95	4,95	5,139
14	${ m Mg}  ightarrow { m Mg}^+$	7,65	7,73	7,61	6,61	7,53	7,53	7,646
15	$Al \rightarrow Al^+$	5,91	6,01	6,04	5,49	5,91	5,95	5,984
16	$Si \rightarrow Si^+$	8,04	8,24	8,21	7,65	8,07	8,11	8,15
17	$\mathrm{P} \to \mathrm{P}^+$	10,34	10,59	10,52	10,04	10,43	10,47	10,49
18	$S \rightarrow S^+$	10,42	10,55	10,39	9,10	10,11	10,16	$10,\!36$
19	$CI \rightarrow CI^+$	12,98	13,22	12,99	11,79	12,73	12,78	12,97

Tabelle A.5: Fortsetzung: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis.

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
20	$\mathrm{SiH_4}  o \mathrm{SiH_4}^+$	10,83	10,87	10,71	10,11	10,91	10,94	11,00
21	$\rm PH \to \rm PH^+$	10,08	10,28	10,23	9,62	10,08	10,13	10,15
22	$\mathrm{PH}_2 \to \mathrm{PH}_2^+ \; (^1A_1)$	9,80	96'6	9,93	9,18	9,72	9,77	9,82
23	$\mathrm{PH_3} \to \mathrm{PH_3^+}$	9,77	66,6	9,81	8,62	9,72	9,80	9,87
24	$SH \rightarrow SH^+$	10,39	10,59	10,39	9,24	10,20	10,26	10,37
25	$\mathrm{SH}_2 \to \mathrm{SH}_2^+ \ (^2B_1)$	10,37	10,01	10,40	9,37	10,30	10,36	10,47
26	$\mathrm{SH}_2 \to \mathrm{SH}_2^+ \ (^2A_1)$	12,59	12,72	12,58	11,71	12,62	12,67	12,78
27	$CIH \rightarrow CIH^+$	12,69	12,95	12,72	11,67	12,58	12,64	12,75
28	$C_2H_2 \to C_2H_2^+$	11,17	11,61	11,27	9,84	11,16	11,29	11,40
29	$\mathrm{C_2H_4} \rightarrow \mathrm{C_2H_4^+}$	10,23	10,60	10,32	8,91	10,30	10,44	10,51
30	$CO \rightarrow CO^+$	14,14	14,13	13,93	13,31	13,97	13,96	14,01
31	$N_2 \to N_2^+ \ (^2\Sigma_g)$	15,80	15,64	15,41	15,98	15,68	15,52	15,58
32	$N_2 \to N_2^+ \ (^2\Pi_u)$	16,58	17,09	16,61	15,33	16,48	16,55	16,70
33	$O_2 \rightarrow O_2^+$	12,41	12,35	12,25	11,83	12,08	12,05	12,07
34	$\mathrm{P}_2 \to \mathrm{P}_2^+$	10,38	10,76	10,54	9,27	10,41	10,58	10,53
35	$S_2 \to S_2^+$	9,43	9,46	9,42	60,6	9,35	9,32	9,36
36	$\mathrm{Cl}_2 \to \mathrm{Cl}_2^+$	11,33	11,28	11,16	11,14	11,48	11,43	11,50
37	$CIF \rightarrow CIF^+$	12,50	12,46	12,39	11,92	12,59	12,59	12,66
38	$SC \to SC^+$	11,41	11,49	11,33	10,59	11,26	11,29	11,33

Tabelle A.5: Fortsetzung: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis.

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
MAA		0,14	0,22	0,15	0,93	0,13	0,09	
MA		-0,00	0,16	0,01	-0.91	-0,12	-0.08	
MARA		0,013	0,020	0,014	0,082	0,012	0,008	
$\sigma(\Delta)$		0,17	0,20	0,19	0,52	0,08	90,0	

Tabelle A.6: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
1	5,53	5,22	5,50	5,45	5,41	5,38	5,36	5,35	5,34	5,34	5,39
2	90,6	80,6	9,07	9,07	60,0	9,12	9,15	9,17	9,18	9,20	9,32
3	8,67	8,73	8,77	8,77	8,75	8,72	8,67	8,62	8,58	8,54	8,30
4	11,71	11,78	11,81	11,81	11,79	11,76	11,72	11,68	11,64	11,60	11,26
5	15,03	15,09	15,12	15,13	15,11	15,09	15,06	15,02	14,99	14,96	14,54
9	14,03	14,09	14,14	14,14	14,12	14,09	14,04	13,99	13,94	13,90	13,61
7	18,00	18,06	18,10	18,10	18,08	18,04	17,99	17,93	17,88	17,83	17,42
$\infty$	12,33	12,39	12,46	12,52	12,57	12,62	12,65	12,67	12,68	12,69	12,62
6	10,48	10,49	10,45	10,39	10,34	10,30	10,26	10,24	10,22	10,20	10,18
10	13,39	13,44	13,45	13,43	13,40	13,36	13,32	13,28	13,24	13,21	13,01

Tabelle A.6: Fortsetzung: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	6,0	0,4	0,5	9,0	0,7	8,0	6,0	1,0	Ref.
11	12,96	12,99	12,98	12,94	12,89	12,86	12,82	12,79	12,77	12,75	12,62
12	16,50	16,54	16,55	16,53	16,49	16,45	16,41	16,37	16,34	16,30	16,04
13	5,41	5,30	5,29	5,20	5,13	5,08	5,04	5,01	4,99	4,97	5,139
14	7,75	7,72	7,67	7,62	7,59	7,57	7,56	7,54	7,53	7,53	7,646
15	6,05	80,9	6,00	80,9	6,07	6,05	6,04	6,03	6,03	6,02	5,984
16	8,26	8,29	8,29	8,29	8,29	8,28	8,26	8,25	8,24	8,23	8,15
17	10,60	10,62	10,63	10,65	10,66	10,66	10,66	10,65	10,64	10,63	10,49
18	10,59	10,62	10,01	10,60	10,57	10,54	10,50	10,46	10,43	10,40	$10,\!36$
19	13,23	13,25	13,25	13,23	13,21	13,19	13,17	13,14	13,12	13,09	12,97
20	10,88	10,94	11,00	11,05	11,07	11,08	11,08	11,07	11,07	11,06	11,00
21	10,31	10,34	10,36	10,37	10,38	10,38	10,37	10,35	10,34	10,32	10,15
22	10,00	10,03	10,05	10,07	10,08	10,07	10,05	10,03	10,01	9,98	9,82
23	66,6	9,97	9,93	9,90	9,88	9,86	9,84	9,83	9,82	9,81	9,87
24	10,60	10,01	10,60	10,59	10,57	10,54	10,52	10,50	10,47	10,46	10,37
25	10,61	10,01	10,60	10,59	10,58	10,57	10,56	10,55	10,54	10,52	10,47
26	12,72	12,73	12,72	12,73	12,74	12,76	12,76	12,76	12,76	12,75	12,78
27	12,95	12,96	12,95	12,93	12,93	12,93	12,92	12,91	12,89	12,88	12,75
28	11,61	11,61	11,57	11,54	11,51	11,50	11,48	11,47	11,46	11,44	11,40
29	10,01	10,01	10,58	10,55	10,53	10,52	10,51	10,50	10,50	10,49	10,51

Tabelle A.6: Fortsetzung: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	7,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
30	14,14	14,23	14,30	14,32	14,30	14,28	14,24	14,21	14,18	14,16	14,01
31	15,66	15,82	16,00	16,11	16,15	16,14	16,11	16,09	16,05	16,03	15,58
32	17,09	17,13	17,15	17,14	17,13	17,11	17,08	17,06	17,04	17,02	16,70
33	12,40	12,47	12,53	12,58	12,62	12,65	12,66	12,66	12,65	12,63	12,07
34	10,74	10,70	10,68	10,69	10,70	10,70	10,70	10,70	10,70	10,69	10,53
35	9,49	9,54	9,59	9,64	9,66	9,67	9,66	9,64	9,62	9,59	9,36
36	11,30	11,39	11,47	11,54	11,59	11,62	11,64	11,64	11,64	11,63	11,50
37	$12,\!55$	12,61	12,68	12,74	12,78	12,81	12,82	12,82	12,82	12,81	12,66
38	11,49	11,54	11,56	11,55	11,53	11,51	11,48	11,46	11,45	11,43	11,33
MAA		0,25	0,25	0,25	0,24	0,23	0,21	0,20	0,18	0,17	
MA	0,18	0,21	0,23	0,23	0,22	0,21	0,19	0,17	0,15	0,14	
MARA		0,022	0,022	0,021	0,020	0,019	0,018	0,017	0,016	0,014	
$\sigma(\Delta)$	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21	0,20	0,19	0,18	0,17	0,16	

Tabelle A.7: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	0,0	1,0	Ref.
П	5,60	5,59	5,52	5,46	5,42	5,40	5,38	5,37	5,36	5,35	5,39
2	86,8	8,99	9,00	9,03	9,08	9,12	9,15	9,18	9,20	9,21	9,32
3	8,69	8,75	8,78	8,77	8,73	8,68	8,63	8,57	8,53	8,49	8,30
4	11,58	11,65	11,70	11,71	11,71	11,68	11,65	11,61	11,58	11,54	11,26
ಬ	14,78	14,85	14,90	14,93	14,94	14,94	14,92	14,91	14,89	14,86	14,54
9	14,07	14,13	14,16	14,16	14,13	14,08	14,02	13,95	13,89	13,83	13,61
7	17,70	17,77	17,83	17,85	17,85	17,83	17,80	17,76	17,72	17,69	17,42
$\infty$	12,26	12,34	12,41	12,48	12,54	12,58	12,61	12,63	12,64	12,65	12,62
6	10,22	10,26	10,25	10,22	10,20	10,18	10,17	10,16	10,16	10,15	10,18
10	13,18	13,24	13,27	13,28	13,26	13,23	13,20	13,17	13,14	13,12	13,01
11	12,63	12,68	12,70	12,70	12,68	12,67	12,66	12,65	12,65	12,64	12,62
12	16,09	16,16	16,20	16,21	16,20	16,18	16,17	16,16	16,14	16,13	16,04
13	5,40	5,37	5,28	5,20	5,13	5,08	5,05	5,02	5,00	4,99	5,139
14	7,63	7,62	7,60	7,58	7,58	7,57	7,56	7,55	7,54	7,54	7,646
15	80,9	6,10	6,10	80,9	90,9	6,05	6,03	6,02	6,02	6,01	5,984
16	8,24	8,26	8,27	8,28	8,27	8,26	8,25	8,24	8,23	8,22	8,15
17	10,54	10,57	10,59	10,61	10,63	10,64	10,65	10,64	10,63	10,62	10,49
18	10,44	10,47	10,49	10,48	10,47	10,45	10,43	10,40	10,38	10,36	$10,\!36$
19	13,01	13,05	13,07	13,08	13,09	13,09	13,08	13,07	13,06	13,05	12,97

Tabelle A.7: Fortsetzung: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
20	10,74	10,83	10,92	10,98	11,02	11,04	11,04	11,04	11,04	11,03	11,00
21	10,27	10,31	10,34	10,36	10,37	10,37	10,36	10,35	10,33	10,31	10,15
22	9,98	10,02	10,05	10,08	10,08	10,07	10,05	10,03	10,01	9,98	9,82
23	9,81	9,83	9,82	9,82	9,82	9,82	9,82	9,82	9,81	9,81	9,87
24	10,41	10,45	10,46	10,47	10,47	10,47	10,46	10,45	10,44	10,43	10,37
25	10,40	10,44	10,46	10,47	10,49	10,51	10,51	10,51	10,51	10,50	10,47
26	12,58	12,61	12,63	12,66	12,69	12,72	12,73	12,74	12,74	12,73	12,78
27	12,72	12,76	12,78	12,79	12,82	12,83	12,85	12,85	12,85	12,84	12,75
28	11,30	11,34	11,36	11,37	11,38	11,39	11,40	11,40	11,40	11,40	11,40
29	10,35	10,39	10,40	10,41	10,42	10,43	10,44	10,45	10,46	10,46	10,51
30	13,94	14,05	14,14	14,19	14,20	14,19	14,18	14,16	14,15	14,13	14,01
31	15,44	15,62	15,82	15,96	16,02	16,03	16,02	16,00	15,97	15,95	15,58
32	16,64	16,73	16,80	16,85	16,88	16,90	16,91	16,91	16,91	16,90	16,70
33	12,30	12,38	12,44	12,51	12,55	12,59	12,61	12,61	12,60	12,58	12,07
34	10,55	10,54	10,56	10,60	10,63	10,66	10,67	10,68	10,68	10,68	10,53
35	9,46	9,52	9,58	9,63	99'6	99'6	9,65	9,63	9,61	9,59	9,36
36	11,19	11,28	11,38	11,47	11,53	11,56	11,59	11,60	11,60	11,60	11,50
37	12,40	12,47	12,55	12,62	12,68	12,72	12,74	12,76	12,77	12,77	12,66
38	11,34	11,40	11,45	11,46	11,46	11,45	11,44	11,44	11,43	11,42	11,33

Tabelle A.7: Fortsetzung: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	6,0	0,4	0.5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
MAA	0,16	0,16	0,17	0,18	0,17	0,17	0,16	0,15	0,14	0,13	
MA	0,03	0,08	0,11	0,13	0,14	0,14	0,13	0,12	0,11	0,10	
MARA	0,015	0,016	0,016	0,016	0,015	0,015	0,014	0,013	0,012	0,011	
$\sigma(\Delta)$	0,19	0,19	0,19	0,19	0,18	0,17	0,17	0,16	0,15	0,14	
	1		1	1	1						

Tabelle A.8: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	6,0	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
<b>—</b>	5,22	5,52	5,50	5,46	5,42	5,40	5,38	5,37	5,36	5,35	5,39
2	90,6	9,05	9,05	9,07	9,11	9,15	9,18	9,20	9,21	9,22	9,32
3	8,76	8,78	8,79	8,77	8,73	89,8	8,62	8,56	8,52	8,48	8,30
4	11,53	11,61	11,66	11,68	11,68	11,66	11,63	11,60	11,56	11,53	11,26
5	14,73	14,81	14,87	14,90	14,91	14,90	14,89	14,88	14,86	14,84	14,54
9	14,09	14,13	14,15	14,14	14,10	14,05	13,98	13,92	13,86	13,80	13,61
2	17,53	17,63	17,71	17,75	17,75	17,74	17,72	17,69	17,66	17,63	17,42
~	12,33	12,39	12,45	12,50	12,55	12,58	12,60	12,62	12,63	12,64	12,62
6	10,09	10,17	10,19	10,18	10,16	10,15	10,15	10,14	10,14	10,14	10,18
10	13,02	13,11	13,17	13,19	13,18	13,16	13,14	13,12	13,10	13,08	13,01

Tabelle A.8: Fortsetzung: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
11	12,49	12,58	12,62	12,63	12,63	12,62	12,62	12,62	12,62	12,61	12,62
12	15,96	16,05	16,11	16,13	16,13	16,12	16,11	16,11	16,10	16,09	16,04
13	5,33	5,34	5,26	5,19	5,13	5,08	5,05	5,02	5,00	4,99	5,139
14	7,63	7,64	7,62	7,61	7,60	7,58	7,57	7,56	7,55	7,54	7,646
15	6,12	6,11	6,10	80,9	90,9	6,04	6,03	6,02	6,01	6,01	5,984
16	8,24	8,26	8,26	8,26	8,26	8,25	8,24	8,23	8,22	8,21	8,15
17	10,54	10,56	10,58	10,60	10,62	10,63	10,63	10,63	10,62	10,62	10,49
18	10,48	10,49	10,49	10,47	10,46	10,43	10,41	10,38	10,37	10,35	10,36
19	13,00	13,04	13,05	13,06	13,06	13,06	13,06	13,05	13,04	13,03	12,97
20	10,81	10,87	10,93	10,98	11,01	11,02	11,03	11,02	11,02	11,02	11,00
21	10,29	10,31	10,33	10,35	10,37	10,37	10,36	10,35	10,33	10,31	10,15
22	10,01	10,04	10,06	10,08	10,09	10,08	10,06	10,03	10,01	86,6	9,82
23	9,78	9,81	9,81	9,81	9,82	9,82	9,83	9,82	9,81	9,81	9,87
24	10,39	10,43	10,44	10,45	10,45	10,45	10,44	10,43	10,42	10,41	10,37
25	10,38	10,42	10,44	10,46	10,48	10,49	10,50	10,50	10,49	10,49	10,47
26	12,61	12,63	12,64	12,67	12,69	12,71	12,72	12,73	12,73	12,73	12,78
27	12,70	12,74	12,76	12,78	12,80	12,82	12,83	12,84	12,83	12,83	12,75
28	11,21	11,28	11,31	11,33	11,35	11,37	11,38	11,38	11,39	11,38	11,40
29	10,27	10,34	10,37	10,38	10,40	10,41	10,43	10,44	10,45	10,45	10,51

Tabelle A.8: Fortsetzung: Ionisationspotential der Moleküle des G2-Satzes [eV] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	6,0	0,4	0,5	0,0	0,7	8,0	6,0	1,0	Ref.
30	13,95	14,06	14,15	14,19	14,20	14,19	14,17	14,16	14,14	14,13	14,01
31	15,46	15,63	15,82	15,95	16,00	16,01	16,00	15,98	15,95	15,93	15,58
32	16,54	16,65	16,73	16,78	16,82	16,85	16,87	16,87	16,88	16,87	16,70
33	12,34	12,40	12,46	12,51	12,55	12,58	12,60	12,60	12,59	12,57	12,07
34	10,54	10,53	10,54	10,58	10,62	10,64	10,66	10,67	10,67	10,67	10,53
35	9,20	9,55	9,60	9,63	9,65	9,66	9,64	9,63	9,60	9,58	9,36
36	11,23	11,31	11,39	11,47	11,52	11,55	11,57	11,58	11,59	11,59	11,50
37	12,44	12,50	12,56	12,62	12,67	12,71	12,73	12,74	12,75	12,75	12,66
38	11,33	11,40	11,44	11,45	11,45	11,44	11,43	11,43	11,42	11,41	11,33
MAA	0,15	0,15	0,16	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	0,13	0,12	
MA	0,01	90,0	0,09	0,11	0,12	0,12	0,11	0,11	0,10	0,08	
MARA	0,015	0,014	0,015	0,014	0,014	0,013	0,013	0,012	0,011	0,011	
$\sigma(\Delta)$	0,19	0,18	0,18	0,18	0,17	0,17	0,16	0,15	0,14	0,13	

Tabelle A.9: Elektronenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [eV] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-ccpVTZ-Basis.

Nr.	Molekül	ВЗГУР	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
1	C	1,31	1,79	1,60	0.55	1,15	1,21	1,26
2	CH	1,25	1,69	1,50	0,38	1,06	1,14	1,24
3	$\mathrm{CH}_2$	0,72	1,01	0,80	-0.92	0,48	0,00	0,65
4	$\mathrm{CH}_3$	0,05	0,47	0,19	-1,36	-0,12	0,01	0,08
5	$_{ m HN}$	0,43	0,82	0,58	-1,40	0,10	0,25	0,38
9	$\mathrm{NH}_2$	0,72	1,23	0,89	-0.93	0,53	0,69	0,74
2	0	1,60	2,07	1,79	-0.53	1,18	1,33	1,46
$\infty$	НО	1,80	2,39	2,00	-0.12	1,57	1,74	1,83
6	띤	3,48	4,15	3,70	1,33	3,16	3,32	3,40
10	$O_2$	0,53	0,54	0,48	-0.59	0,32	0,39	0,44
11	NO	0,22	0,35	0,27	-0.56	-0.02	0,01	0,02
12	CN	4,01	4,03	3,80	3,33	3,86	3,85	3,82
13	Si	1,30	1,60	1,52	0,96	1,33	1,38	1,385
14	Ь	0,84	1,02	0,84	-0,46	0,54	0,62	0,746
15	$\infty$	2,12	2,41	2,18	0,91	1,87	1,95	2,077
16	C	3,64	3,96	3,70	2,54	3,42	3,51	3,615
17	$\operatorname{SiH}$	1,20	1,48	1,40	0,75	1,18	1,24	1,277
18	$\mathrm{SiH}_2$	1,08	1,32	1,25	0,50	0,99	1,06	1,124
19	$\mathrm{SiH}_3$	1,36	1,65	1,44	0,24	1,28	1,36	1,44

Tabelle A.9: Fortsetzung: Elektronenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [eV] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T)  $\ mit\ aug\text{-}cc\text{-}pVTZ\text{-}Basis.$ 

Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
20	PH	1,04	1,30	1,08	-0,10	0,84	0,93	1,028
21	$\mathrm{PH}_2$	1,22	1,53	1,30	0,21	1,11	1,20	1,271
22	HS	2,29	2,62	2,37	1,23	2,15	2,24	2,314
23	РО	1,15	1,29	1,24	0,68	1,06	1,07	1,09
24	$S_2$	1,61	1,68	1,57	1,01	1,58	1,59	1,663
25	$Cl_2$	2,70	2,46	2,58	1,95	2,35	2,37	2,39
MAA		0,08	0,32	0,14	1,09	0,15	0,07	
MA		0,04	0,32	0,13	-1,09	-0.15	-0.07	
MARA		0,47	1,11	0,67	2,84	0,32	0,12	
$\sigma(\Delta)$		0,10	0,17	0,11	0,51	0,08	0,04	

Tabelle A.10: Elektronenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [eV] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
1,83	1,80	1,72	1,64	1,57	1,52	1,48	1,45	1,42	1,39	1,26
1,73	1,71	1,64	1,56	1,51	1,46	1,42	1,38	1,35	1,33	1,24
1,02	0.96	0,83	0,72	0,64	0.58	0,54	0,51	0,49	0,48	0,05
0,47	0,39	0,26	0,15	0,08	0,03	-0,01	-0,03	-0,05	-0.06	80,0
0,83	0,80	0,69	0.58	0,49	0,43	0,37	0,33	0,30	0,27	0,38
1,23	1,19	1,07	0.96	0,88	0,82	0,78	0,75	0,72	0,70	0,74
2,09	2,10	2,01	1,90	1,79	1,69	1,62	1,56	1,50	1,46	1,46
2,40	2,38	2,28	2,16	2,06	1,99	1,93	1,89	1,85	1,82	1,83
4,17	4,19	4,12	4,02	3,90	3,80	3,71	3,65	3,59	3,55	3,40
0.56	0,59	0,58	0.56	0.53	0,51	0,48	0,46	0,44	0,41	0,44
0,40	0,43	0,41	0,39	0,38	0,36	0,34	0,32	0,29	0,26	0,03
4,07	4,19	4,25	4,25	4,21	4,16	4,12	4,08	4,06	4,04	3,82
1,60	1,55	1,51	1,50	1,49	1,48	1,47	1,46	1,45	1,45	1,385
1,06	1,00	0,93	0,88	0,83	0,79	0,75	0,73	0,71	0,69	0,746
2,42	2,38	2,31	2,26	2,22	2,18	2,15	2,13	2,10	2,09	2,077
3,97	3,94	3,88	3,83	3,80	3,78	3,76	3,74	3,73	3,71	3,615
1,49	1,46	1,42	1,40	1,39	1,37	1,35	1,33	1,32	1,31	1,277
1,35	1,33	1,30	1,28	1,26	1,23	1,20	1,18	1,16	1,15	1,124
1,65	1,59	1,51	1,45	1,41	1,38	1,35	1,34	1,33	1,33	1,44

Tabelle A.10: Fortsetzung: Elektronenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [eV] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	7.0	0,8	0,0	1,0	Ref.
20	1,31	1,25	1,18	1,12	1,08	1,05	1,03	1,01	1,00	0,99	1,028
21	1,52	1,46	1,40	1,35	1,33	1,30	1,29	1,27	1,26	1,26	1,271
22	2,62	2,57	2,50	2,46	2,43	2,41	2,39	2,38	2,36	2,35	2,314
23	1,32	1,31	1,30	1,30	1,30	1,29	1,27	1,26	1,24	1,22	1,09
24	1,70	1,71	1,72	1,72	1,72	1,71	1,69	1,67	1,66	1,65	1,663
25	2,51	2,55	2,57	2,58	2,59	2,59	2,58	2,57	2,56	2,54	2,39
MAA	0,34	0,32	0,27	0,21	0,17	0,14	0,12	0,10	0,09	0,08	
MA	0,34	0,32	0,27	0,21	0,17	0,13	0,09	0,07	0,04	0,03	
MARA	1,23	1,23	1,07	0,92	0,83	0,79	0,75	0,72	0,66	0,61	
$\sigma(\Delta)$	0,17	0,17	0,16	0,14	0,13	0,12	0,12	0,11	0,11	0,10	

Tabelle A.11: Elektronenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [eV] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Vr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
	1,64	1,65	1,59	1,53	1,49	1,46	1,43	1,40	1,38	1,36	1,26
~1	1,57	1,58	1,53	1,49	1,45	1,41	1,38	1,36	1,33	1,31	1,24
~	0,83	0,81	0,72	0,63	0.57	0.53	0,50	0,49	0,48	0,48	0,65
-	0,21	0,19	0,10	0,03	-0,01	-0.03	-0.05	-0,06	-0.06	-0,06	0,08
	0,61	0,62	0.55	0,47	0,40	0,34	0,30	0,27	0,25	0,23	0,38
:0	0,91	0,92	0,85	0,78	0,73	0,71	0,69	0,68	0,67	99'0	0,74
	1,82	1,86	1,81	1,72	1,64	1,57	1,51	1,46	1,42	1,39	1,46
~~	2,02	2,06	2,00	1,92	1,86	1,81	1,79	1,77	1,75	1,74	1,83
6	3,71	3,78	3,76	3,69	3,61	3,54	3,49	3,45	3,42	3,40	3,40
0	0,49	0.54	0,54	0.53	0,50	0,48	0,46	0,43	0,41	0,38	0,44
1	0,33	0,37	0,37	0,36	0,35	0,33	0,32	0,29	0,27	0,24	0,02
2	3,86	4,01	4,11	4,14	4,12	4,10	4,06	4,04	4,02	4,00	3,82
က	1,54	1,52	1,50	1,49	1,48	1,47	1,46	1,46	1,45	1,44	1,385
.4	06,0	0,89	0,84	0,80	0,77	0,74	0,72	0,70	0,69	0,68	0,746
ಸ್	2,21	2,22	2,18	2,16	2,14	2,12	2,11	2,09	2,08	2,07	2,077
9.	3,71	3,73	3,71	3,70	3,70	3,71	3,71	3,70	3,69	3,69	3,615
7	1,44	1,43	1,41	1,40	1,39	1,37	1,35	1,33	1,32	1,31	1,277
∞.	1,31	1,31	1,30	1,28	1,26	1,23	1,21	1,18	1,16	1,15	1,124
67	1,47	1,45	1,42	1,39	1,37	1,36	1,35	1,34	1,34	1,34	1,44

Tabelle A.11: Fortsetzung: Elektronenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [eV] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
20	1,11	1,10	1,07	1,04	1,03	1,01	1,00	0,99	0,98	0,97	1,028
21	1,32	1,31	1,28	1,28	1,27	1,27	1,26	1,26	1,25	1,25	1,271
22	2,39	2,39	2,37	2,36	2,36	2,36	2,36	2,35	2,34	2,34	2,314
23	1,29	1,30	1,30	1,30	1,29	1,28	1,27	1,25	1,23	1,21	1,09
24	1,60	1,64	1,66	1,68	1,68	1,67	1,66	1,65	1,64	1,64	1,663
25	2,60	2,61	2,61	2,60	2,59	2,58	2,58	2,56	2,55	2,54	2,39
MAA	0,17	0,18	0,16	0,13	0,11	0,10	0,10	0,09	0,09	0,08	
MA	0,17	0,18	0,15	0,12	0,09	0,07	0,05	0,03	0,01	0,00	
MARA	0,82	06,0	0,82	0,79	0,77	0,74	0,73	0,67	0,64	0.58	
$\sigma(\Delta)$	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,10	

Tabelle A.12: Elektronenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [eV] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	6,0	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
П	1,561,.58 $1,54$	58 1,54	1,49	1,46	1,43	1,40	1,38	1,36	1,35	1,26	
2	1,501,.53	53 1,49	1,45	1,42	1,40	1,37	1,35	1,32	1,30	1,24	
3	0,690,.72	72 0,66	0,59	0,54	0,51	0,49	0,48	0,47	0,47	0,65	
4	0,110,.12	12 0,05	-0,00	-0.03	-0.05	-0,06	-0,06	-0.07	-0.06	0,08	
5	0,440,.50	50 0,45	0,39	0,33	0,29	0,26	0,24	0,22	0,20	0,38	
9	0,780,.83	83 0,78	0,73	0,69	0,67	0,66	0,65	0,65	0,64	0,74	
7	1,641,.72	72 1,70	1,63	1,56	1,50	1,45	1,41	1,38	1,35	1,46	
$\infty$	1,871,.95	95 1,91	1,85	1,80	1,76	1,74	1,73	1,72	1,71	1,83	
6	3,563,.66	36 3,66	3,60	3,54	3,48	3,43	3,40	3,38	3,36	3,40	
10	0,520,.57	57 0,56	0.54	0,51	0,48	0,45	0,42	0,39	0,37	0,44	
11	0,330,.37	37 0,37	0,35	0,34	0,33	0,31	0,29	0,26	0,24	0,02	
12	3,843,.99 4,09	99 4,09	4,12	4,10	4,07	4,04	4,02	4,00	3,98	3,82	
13	1,501,.49	19 1,47	1,47	1,46	1,46	1,45	1,44	1,44	1,43	1,385	
14	0,910,.89	89 0,84	0,79	0,76	0,73	0,71	0,69	0,68	0,67	0,746	
15	2,182,.19	19 2,16	2,14	2,12	2,11	2,09	2,08	2,07	2,06	2,077	
16	3,693,.71	71 3,69	3,68	3,68	3,69	3,69	3,69	3,68	3,67	3,615	
17	1,421,.41	11 1,40	1,39	1,38	1,36	1,34	1,33	1,32	1,31	1,277	
18	1,301,.30 1,29	30 1,29	1,28	1,26	1,23	1,21	1,18	1,16	1,15	1,124	
19	1,411,.42	12 1,40	1,38	1,37	1,36	1,35	1,35	1,34	1,34	1,44	

Tabelle A.12: Fortsetzung: Elektronenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [eV] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu.$ 

Nr.	0,1	0,2	6,0	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
20	1,081, .(	.,081, .08 1,05	1,03	1,01	1,00	0,99	96,0	76,0	76,0	1,028	
21	1,281,	1,281,.28 1,26	1,26	1,26	1,26	1,25	1,25	1,25	1,24	1,271	
22	2,362,	2,362, .37 2,35	2,34	2,34	2,35	2,34	2,34	2,33	2,33	2,314	
23	1,291,	1,291,.30 1,29	1,29	1,29	1,28	1,26	1,24	1,22	1,21	1,09	
24	1,621, .(	1,621,.65 1,67	1,67	1,67	1,66	1,65	1,64	1,63	1,63	1,663	
25	2,682, .(	2,682,.67 2,64	2,62	2,60	2,59	2,58	2,57	2,55	2,54	2,39	
MAA	0,120,	0,120,.15 $0,13$	0,11	0,10	0,10	0,00	0,09	0,09	0,09		
MA	0,110,	0,110,.14 0,12	0,09	0,07	0,05	0,03	0,01	-0,00	-0,01		
MARA	0,720, .8	0,720,.83 0,80	0,77	0,76	0,75	0,72	0,68	0,63	0,59		
$\sigma(\Delta)$	0,100,	0,100,.10 0,11	0,11	0,12	0,12	0,11	0,11	0,11	0,10		

**Tabelle A.13:** Protonenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für B3LYP, LDA, PBE, HF, CCSD und CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis.

m Nr.	Molekül	B3LYP	LDA	PBE	HF	CCSD	CCSD(T)	Ref.
1	$NH_3$	201,8	197,2	201,4	215,8	203,5	202,5	202,5
2	$\mathrm{OH}_2$	162,9	160,0	162,7	175,3	164,4	163,6	165,1
3	$\mathrm{C}_2\mathrm{H}_2$	154,2	149,5	154,9	163,4	155,0	153,9	152,3
4	$\mathrm{SiH}_4$	153,5	145,6	153,3	157,5	153,4	153,0	154
ಬ	$\mathrm{PH}_3$	186,2	176,5	183,5	200,8	187,4	186,2	187,1
9	$\mathrm{SH}_2$	168,4	162,5	168,4	176,5	169,0	168,4	168,8
2	CIH	133,2	129,6	134,4	137,5	134,3	134,0	133,6
MAA		1,0	6,1	1,7	9,1	0,0	0,8	
MA		-0.5	-6,1	-0.7	9,1	0,5	-0.3	
MARA		0,006	0,036	0,010	0,053	0,006	0,005	
$(\langle \cdot \rangle_{\mathcal{C}})$			7.	1 0	3 0		10	

**Tabelle A.14:** Protonenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für LDA/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,2	0,3	0,4	0.5	9,0	2,0	8,0	0.0	1,0	Ref.
		197,3	198,5	199,9	201,0	201,8	202,3	202,7	203,0	203,2	202,5
		159,9	160,8	161,9	162,9	163,6	164,1	164,4	164,6	164,7	165,1
		149,6	150,2	150,9	151,3	151,7	151,9	152,2	152,3	152,4	152,3
		145,9	146,8	147,9	148,8	149,5	150,1	150,5	150,8	151,0	154
		178,1	180,5	182,6	184,1	185,3	186,0	186,5	186,8	187,0	187,1
9		162,7	163,6	164,4	165,1	165,6	166,1	166,4	166,7	166,9	168,8
		129,3	129,6	130,0	130,3	130,6	130,9	131,1	131,3	131,5	133,6
MAA	6,2	5,8	4,8	3,7	2,8	2,2	1,7	1,4	1,3	1,2	
MA	-6,5	-5.8	-4,8	-3,7	-2,8	-2,2	-1,7	-1,4	-1,1	-1,0	
MARA	0,037	0,035	0,029	0,023	0,018	0,014	0,011	0,009	0,008	0,008	
$\sigma(\Delta)$	2,4	2,0	1,6	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	

**Tabelle A.15:** Protonenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

ten von $\mu$ .											
Nr.	0,1	0,2	6,0	0,4	0,5	9,0	7,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
1	200,6		200,6	201,1	201,4	201,7	201,9	202,1	202,3	202,5	202,5
2	162,1		162,0	162,5	162,9	163,3	163,5	163,7	163.8	164,0	165,1
3	154,0		153,0	152,6	152,4	152,2	152,2	152,3	152,4	152,6	152,3
4	152,0		150,3	149,9	149,8	149,9	150,0	150,2	150,5	150,7	154
	182,5		183,7	184,4	184,9	185,2	185,5	185,8	186,0	186,2	187,1
9	167,3		166,4	166,0	165,8	165,8	165,0	166,1	166,3	166,5	168,8
	133,5	132,7	132,0	131,4	131,0	130,8	130,8	130,9	131,0	131,2	133,6
MAA	2,1		2,4	2,3	2,2	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	
MA	-1,6		-2,2	-2,2	-2,2	-2,1	-1,9	-1,8	-1,6	-1,4	
MARA	0,012		0,014	0,014	0,014	0,013	0,012	0,011	0,010	0,000	
$\sigma(\Delta)$	1,9		1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	

Tabelle A.16: Protonenaffinitäten der Moleküle des G2-Satzes [kcal/mol] für TPSS/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis bei verschiedenen Werten von  $\mu$ .

Nr.	0,1	0,5	0,3	0,4	0,5	9,0	2,0	8,0	6,0	1,0	Ref.
1	202,1	201,1		201,3	201,5	201,6	201,8	202,0	202,1	202,3	202,5
2	163,1	162,3		162,6	162,9	163,2	163,4	163,5	163,7	163,8	165,1
33	155,1	154,1		153,0	152,6	152,4	152,4	152,4	152,5	152,6	152,3
4	153,7	152,1		150,4	150,0	149,9	150,0	150,2	150,4	150,6	154
ಬ	185,7	184,8		184,9	184,9	185,0	185,2	185,3	185,5	185,7	187,1
9	168,8	167,7		166,4	166,1	165,9	165,9	166,0	166,2	166,4	168,8
_	134,1	133,1	132,3	131,6	131,1	130,9	130,8	130,9	131,0	131,2	133,6
MAA	MAA 1,1 1,7	1,7		2,1	2,1	2,1	2,0	1,9	1,8	1,6	
MA	-0,1	-1,2		-1,9	-2,0	-2,1	-2,0	-1,9	-1,7	-1,5	
MARA	0,007	0,010	0,012	0,013	0,013	0,013	0,013	0,012	0,011	0,010	
$\sigma(\Delta)$	1,4	1,4		1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	

Molekül	DFT	$\mathrm{DFT}/\mathrm{HF}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{MP2}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})$	HF	MP2	CCSD	CCSD(T)	Ref.
CuH	1,98/2,17	3, 15/3, 20	2,94/2,99	2,81/2,86	2,80/2,85	3,95	2,95	3,07	2,87	2,71
$\mathrm{CuF}$	4,43/4,44	5,57/5,55	5,41/5,40	5,32/5,30	5,31/5,28	6,20	5,41	5,60	5,43	5,29
CuCl	4,17/4,31	5,55/5,56	5,30/5,31	5,20/5,21	17/5,	6,26	5,30	5,51	5,30	5,19
CuBr	3,80/3,96	5,33/5,35	5,01/5,03	4,91/4,93	4,87/4,89	6,17	5,07	5,29	5,06	4,94
CuI	3,41/3,59	5, 10/5, 12	4,71/4,74	09	56	6,00	4,74	4,98	4,71	4,60
m AgH	2,14/2,38	3,45/3,53	3,10/3,18	2,99/3,06	2,97/3,04	4,17	3,15	3,24	3,08	2,92
m AgF	5,06/5,14	6,33/6,32	6,13/6,12	6,04/6,03	6,02/6,01	6,90	6,28	6,35	6,19	6,04
m AgCl	4,74/4,95	6,33/6,36		5,88/5,91	5,85/5,88	6,99	6,15	6,24	90'9	5,95
m AgBr	4,33/4,56	6,08/6,12	5,65/5,70	5,54/5,59	5, 50/5, 55	6,88	5,86	5,97	5,77	5,67
AgI	3,88/4,13	5,82/5,87	5,28/5,34	5, 18/5, 24	5, 13/5, 18	6,69	5,44	5,59	5,36	5,27
AuH	0,94/1,12	1,92/2,00	1,54/1,61	1,49/1,57	1,48/1,55	2,53	1,30	1,59	1,45	1,37
AuF	3,58/3,62	4,91/4,91	4,59/4,59	4,47/4,46	4,44/4,43	5,51	4,57	4,70	4,46	4,37
AuCl	2,97/3,15	4,54/4,59	4,02/4,08	3,93/3,99	3,89/3,94	5,25	3,98	4,17	3,94	3,90
AuBr	2,48/2,69	4,16/4,23	3,54/3,61	3,47/3,54	3,42/3,49	5,04	3,51	3,76	3,52	3,48
AuI	1,97/2,20	3,75/3,83	3,02/3,11	2,97/3,06	2,92/3,01	4,72	2,87	3,22	2,96	2,94
MAA	0,98/0,82	0,49/0,53	0,11/0,15	0,05/0,07	0,07/0,07	1,24	0,15	0,31	0,10	
MA	-0,98/-0,82	0,49/0,53	0,11/0,15	0,01/0,05	-0,02/0,02	1,24	0,13	0,31	0,10	
MARA	0,24/0,19	0,14/0,15	0,03/0,05	0,02/0,03	0,02/0,02	0,34	0,04	0,08	0,03	
(<)	0 0/1/0 03	0 1/10 17	0 01 0	1	00,00		7		0	

**Tabelle A.18:** Bindungslängen  $R_{\rm e}$  [Å] der Edelgasdimere für DFT (DFT = LDA, PBE), MP2, CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden

Komplex	$\operatorname{DFT}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{MP2}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})$	MP2	CCSD	CCSD(T)	Exp.
${ m He\cdot He}$	2,396/2,754	$3,\!243/3,\!218$	3,181/3,155	3,181/3,155	3,131	3,073	3,041	2,9695
${ m He\cdot Ne}$	2,480/2,928	3,168/3,139	3,126/3,097	3,126/3,097	3,219	3,160	3,122	3,0309
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Ar}$	2,945/3,457	3,571/3,546	3,535/3,511	3,534/3,511	3,637	3,640	3,592	3,4804
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Kr}$	3,121/3,631	3,769/3,758	3,734/3,723	3,734/3,722	3,860	3,866	3,815	3,6927
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Xe}$	<b>3,363</b> /3,901	4,033/4,028	4,001/3,995	4,000/3,994	4,183	4,192	4,138	3,9780
${ m Ne\cdot Ne}$	2,619/3,122	3,126/3,074	3,100/3,051	3,099/3,050	3,314	3,265	3,218	3,091
${ m Ne}\cdot{ m Ar}$	3,018/3,557	3,472/3,435	3,451/3,418	3,451/3,417	3,648	3,678	3,615	3,4889
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Kr}$	3,163/3,733	3,635/3,596	3,616/3,578	3,615/3,577	3,838	3,877	3,808	3,621
${ m Ne\cdot Xe}$	3,363/3,958	3,839/3,798	3,823/3,783	3,822/3,782	4,114	4,165	4,087	3,861
${ m Ar}\cdot{ m Ar}$	3,412/4,021	3,799/3,762	3,774/3,739	3,773/3,738	3,842	3,967	3,894	3,7565
${ m Ar}\cdot{ m Kr}$	3,549/4,179	3,932/3,894	3,907/3,871	3,906/3,870	3,977	4,114	4,038	3,881
${ m Ar}\cdot{ m Xe}$	3,745/4,406	4,124/4,082	4,102/4,061	4,100/4,060	4,190	4,343	4,261	4,0668
${\rm Kr}\cdot{\rm Kr}$	3,678/4,330	4,056/4,016	4,031/3,994	4,030/3,993	4,099	4,247	4,169	4,008
${\rm Kr}\cdot {\rm Xe}$	3,869/4,548	4,247/4,200	4,224/4,179	4,222/4,178	4,298	4,461	4,379	4,174
$\mathrm{Xe}\cdot\mathrm{Xe}$	4,060/4,766	4,425/4,374	4,403/4,355	4,402/4,354	4,485	4,662	4,576	4,3627
MAA	0,445/0,186	0,070/0,052	0,047/0,041	0,047/0,042	0,158	0,217	0,153	
MA	-0,445/0,122	0,065/0,031	0,036/0,003	0,036/0,002	0,158	0,217	0,153	
MARA	0, 12/0, 05	0,02/0,02	0,01/0,01	0,01/0,01	0,04	0,00	0,04	
$\sigma(\Delta)$	0.108/0.192	0.068/0.073	0.057/0.061	0.057/0.061	0.050	0900	0.044	

**Tabelle A.19:** Bindungslängen  $R_e$  [ $\mathring{A}$ ] der Edelgasdimere für DFT (DFT = LDA, PBE), MP2, CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden DFT/ab-initio-Hybridmethoden mit aug-cc-pVQZ-Basis.

Komplex	DFT	m DFT/MP2	DFT/CCSD	DFT/CCSD(T)	MP2	CCSD	CCSD(T)	Exp.
He · He	2,393/2,754	3,253/3,231	3,190/3,170	3,190/3,170	3,102	3,046	3,011	2,9695
${ m He\cdot Ne}$	2,485/2,912	3,165/3,141	3,125/3,102	3,125/3,101	3,175	3,115	3,074	3,0309
${ m He\cdot Ar}$	2,942/3,420	3,596/3,582	3,555/3,541	3,555/3,540	3,590	3,594	3,541	3,4804
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Kr}$	3,118/3,634	3,774/3,765	3,737/3,727	3,737/3,726	3,801	3,804	3,748	3,6927
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Xe}$	<b>3,362</b> /3,901	4,028/4,028	3,996/3,995	3,995/3,994	4,114	4,120	4,059	3,9780
${ m Ne\cdot Ne}$	2,637/3,092	3,134/3,109	3,111/3,087	3,111/3,087	3,249	3,197	3,150	3,091
${ m Ne\cdot Ar}$	3,026/3,541	3,490/3,458	3,467/3,437	3,467/3,437	3,590	3,615	3,547	3,4889
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Kr}$	3,173/3,727	3,631/3,595	3,611/3,577	3,610/3,577	3,762	3,793	3,719	3,621
${ m Ne\cdot Xe}$	3,372/3,950	3,825/3,788	3,809/3,773	3,808/3,773	4,023	4,065	3,981	3,861
${ m Ar}\cdot{ m Ar}$	3,405/4,000	3,812/3,773	3,783/3,746	3,782/3,745	3,780	3,912	3,827	3,7565
${ m Ar}\cdot{ m Kr}$	3,542/4,173	3,933/3,891	3,906/3,867	3,905/3,866	3,906	4,045	3,959	3,881
${ m Ar}\cdot{ m Xe}$	3,740/4,396	4,126/4,082	4,101/4,060	4,100/4,059	4,117	4,272	4,178	4,0668
${ m Kr}\cdot{ m Kr}$	3,671/4,336	4,042/3,998	4,017/3,976	4,016/3,975	4,018	4,164	4,076	4,008
${ m Kr}\cdot{ m Xe}$	3,862/4,551	4,231/4,181	4,207/4,161	4,206/4,159	4,213	4,374	4,280	4,174
$Xe \cdot Xe$	4,051/4,762	4,404/4,354	4,383/4,336	4,381/4,334	4,395	4,569	4,471	4,3627
MAA	0,446/0,183	0,070/0,054	0,047/0,045	0,046/0,045	0,092	0,148	0,077	
MA	-0,446/0,112	0,065/0,034	0,036/0,006	0,035/0,005	0,092	0,148	0.077	
MARA	0, 12/0, 05	0,02/0,02	0,01/0,01	0,01/0,01	0,03	0,04	0,02	
$\sigma(\Delta)$	0,105/0,195	0,071/0,077	0,060/0,066	0,060/0,066	0,053	0,043	0,025	

**Tabelle A.20:** Dissoziationsenergien  $D_e$  [kcal/mol] der Edelgasdimere für DFT (DFT = LDA, PBE), MP2, CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden DFT (ab-imitio-Hybridmethoden mit aum co-nVTZ-Basis

Komplex	DFT	$\mathrm{DFT}/\mathrm{MP2}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})$	MP2	CCSD	CCSD(T)	Exp.
${ m He\cdot He}$	0,224/0,073	0,010/0,010	0,014/0,013	0,014/0,013	0,011	0,015	0,017	0,022
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Ne}$	0,349/0,094	0,022/0,022	0,029/0,028	0,029/0,028	0,020	0,025	0,030	0,041
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Ar}$	0,344/0,085	0,041/0,041	0,051/0,050	0,051/0,051	0,038	0,037	0,045	0,057
${ m He\cdot Kr}$	0,335/0,086	0,042/0,040	0,051/0,049	0,051/0,050	0,038	0,037	0,044	0,057
${ m He\cdot Xe}$	0,313/0,082	0,040/0,038	0,048/0,046	0,049/0,046	0,036	0,034	0,041	0,054
${ m Ne\cdot Ne}$	0,491/0,111	0,049/0,053	0,059/0,063	0,059/0,063	0,037	0,042	0,051	0,084
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Ar}$	0,565/0,124	0,102/0,108	0,118/0,124	0,118/0,124	0,078	0,069	0,087	0,134
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Kr}$	0,585/0,135	0,110/0,114	0,125/0,130	0,125/0,130	0,083	0,071	0,000	0,142
${ m Ne\cdot Xe}$	0,593/0,141	0,115/0,119	0,128/0,133	0,129/0,133	0,081	0,068	0,087	0,147
${ m Ar}\cdot{ m Ar}$	0,713/0,126	0,235/0,251	0,275/0,293	0,277/0,294	0,242	0,158	0,204	0,285
${ m Ar}\cdot{ m Kr}$	0,772/0,139	0,274/0,293	0,317/0,338	0,319/0,339	0,286	0,183	0,236	0,361
${ m Ar}\cdot{ m Xe}$	0,812/0,145	0,304/0,329	0,348/0,374	0,351/0,377	0,319	0,198	0,257	0,375
${ m Kr}\cdot{ m Kr}$	<b>0.854</b> /0,156	0,327/0,351	0,376/0,402	0,379/0,404	0,349	0,220	0,282	0,400
${ m Kr}\cdot{ m Xe}$	0,913/0,163	0,377/0,410	0,428/0,464	0,432/0,467	0,403	0,248	0,319	0,464
$ ext{Xe} \cdot  ext{Xe}$	0,984/ <b>0,172</b>	$0,\!432/0,\!477$	$0,\!488/0,\!535$	0,492/0,540	0,482	0,290	0,374	0,561
MAA	0,378/0,119	0,047/0,035	0,022/0,011	0,021/0,011	0,045	0,099	0,068	
MA	0,378/-0,090	-0,047/-0.035	-0,022/-0,009	-0,021/-0,008	-0,045	-0,099	-0,068	
MARA	3,49/0,62	0, 27/0, 24	0,14/0,12	0,14/0,12	0,32	0,44	0,31	
$\sigma(\Delta)$	0,082/0,145	0.034/0.020	0,018/0,009	0,016/0,009	0.022	0.083	0,056	

**Tabelle A.21:** Dissoziationsenergien  $D_e$  [kcal/mol] der Edelgasdimere für DFT (DFT = LDA, PBE), MP2, CCSD, CCSD(T) und die

entsprechend	en DFT/ $ab$ - $initio$ -1	Hybridmethoden m	entsprechenden DFT/ $ab$ - $initio$ -Hybridmethoden mit aug-cc-pVQZ-Basis.	is.				
Komplex	$\operatorname{DFT}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{MP2}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})$	MP2	CCSD	CCSD(T)	Exp.
${ m He\cdot He}$	0,222/0,075	0,010/0,010	0,014/0,014	0,014/0,014	0,012	0,016	0,019	0,022
${ m He\cdot Ne}$	0,346/0,094	0,024/0,024	0,031/0,031	0,031/0,031	0,023	0,029	0,035	0,041
${ m He\cdot Ar}$	0,339/0,092	0,040/0,039	0,051/0,049	0,051/0,049	0,043	0,042	0,051	0,057
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Kr}$	0,333/0,089	0,042/0,040	0,052/0,050	0,052/0,050	0,044	0,043	0,052	0,057
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Xe}$	0,311/0,085	0,041/0,039	0,050/0,047	0,050/0,047	0,041	0,040	0,048	0,054
${ m Ne\cdot Ne}$	0,475/0,113	0,058/0,061	0,069/0,073	0,069/0,073	0,045	0,053	0,066	0,084
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Ar}$	0,555/0,127	0,105/0,110	0, 122/0, 128	0,123/0,129	0,094	0,083	0,107	0,134
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Kr}$	0,584/0,131	0,119/0,126	0,136/0,143	0,136/0,144	0,101	0,089	0,115	0,142
${ m Ne\cdot Xe}$	0,601/0,136	0,128/0,135	0,143/0,150	0,143/0,151	0,101	0,087	0,114	0,147
${\rm Ar}\cdot{\rm Ar}$	0,696/0,141	0,227/0,240	0,270/0,283	0,271/0,285	0,279	0,179	0,238	0,285
${\rm Ar}\cdot{\rm Kr}$	0,763/0,148	0,272/ <b>0,290</b>	0,318/ <b>0,338</b>	0,320/0,340	0,336	0,212	0,282	$0,\!361$
${ m Ar}\cdot{ m Xe}$	0,803/0,153	0,304/0,327	0,352/0,376	0,354/0,378	0,377	0,231	0,309	$0,\!375$
${ m Kr}\cdot{ m Kr}$	<b>0.859</b> /0,158	0,334/0,361	0,386/0,416	0,389/0,419	0,418	0,261	0,345	0,400
${ m Kr}\cdot{ m Xe}$	0,921/0,166	0,388/0,426	0,444/0,483	0,448/ <b>0,487</b>	0,485	0,294	0,392	0,464
$ ext{Xe} \cdot  ext{Xe}$	1,000/ <b>0,175</b>	<b>0,449</b> /0,497	<b>0,509</b> /0,560	<b>0.514</b> /0,565	0,583	0,343	0,461	0,561
MAA	0,375/0,118	0,043/0,031	0,016/0,008	0,015/0,009	0,022	0,079	0,037	
MA	0,375/-0,087	-0,043/-0,031	-0,016/-0,003	-0,015/-0,001	-0,013	-0,079	-0.037	
MARA	3,45/0,64	0,25/0,22	0, 11/0, 09	0,10/0,09	0,21	0,34	0,16	
$\sigma(\Delta)$	0,083/0,143	0,032/0,019	0,014/0,010	0,013/0,011	0,022	0,067	0.030	

LDA, PBE), MP2, CCSD, CCSD(T) und Tabelle A.22: Harr die entsprechenden I

Komplex	$\mathrm{DFT}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{MP2}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})$	MP2	CCSD	CCSD(T)	$\operatorname{Exp}$ .
He · He	122,3/67,6	18,6/18,7	22, 2/22, 1	22,2/22,1	22,7	27,0	29,0	33,2
${ m He\cdot Ne}$	119, 6/53, 3	22, 6/22, 5	26,0/25,9	26, 0/25, 9	23,6	26,6	29,1	35,0
${ m He\cdot Ar}$	100, 5/42, 0	27, 5/27, 7	30, 2/30, 3	30, 3/30, 4	27.5	27.5	30,2	34,8
${ m He\cdot Kr}$	92, 5/41, 7	25, 3/24, 5	27, 5/26, 9	27, 6/27, 0	25,6	25,2	27,6	32,0
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Xe}$	84, 3/38, 2	22, 8/22, 1	24, 9/24, 0	24, 9/24, 1	22,5	22,3	24,4	29,1
${ m Ne\cdot Ne}$	85, 7/34, 2	21, 1/23, 3	23, 2/25, 5	23, 2/25, 5	17,7	19,3	21,5	28,5
${ m Ne\cdot Ar}$	68, 8/28, 8	24, 9/27, 6	26, 8/28, 9	26, 9/29, 0	20,9	19,5	22,1	28,2
${ m Ne\cdot Kr}$	61, 0/25, 4	21, 8/23, 0	23, 1/24, 2	23, 1/24, 3	18,3	17,0	19,3	26,2
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Xe}$	56, 0/23, 3	20, 7/21, 9	21, 6/22, 8	21, 7/22, 8	16,5	15,1	17,2	24,3
${ m Ar\cdot Ar}$	56, 3/21, 2	27, 4/29, 1	29, 1/30, 7	29, 1/30, 8	28,1	22,7	25,8	30,0
${ m Ar}\cdot{ m Kr}$	48, 5/18, 4	24, 2/25, 8	25, 6/27, 2	25, 7/27, 3	25,0	20,0	22,8	27,9
${ m Ar}\cdot{ m Xe}$	44, 7/16, 8	23, 1/24, 8	24, 3/26, 0	24, 3/26, 1	23,7	18,6	21,3	27,1
$\mathrm{Kr}\cdot\mathrm{Kr}$	39, 4/15, 2	20, 3/21, 7	21, 5/22, 9	21, 5/22, 9	21,4	16,9	19,3	23,6
${ m Kr}\cdot{ m Xe}$	35, 3/13, 4	18, 8/20, 4	19, 8/21, 4	19, 9/21, 4	19,0	15,5	17,7	22,7
$ ext{Xe} \cdot  ext{Xe}$	31, 1/11, 5	17, 2/18, 9	18,0/19,7	18, 1/19, 8	18,3	14,2	16,2	20,9
MAA	41, 4/9, 6	5, 9/4, 8	4,0/3,2	4,0/3,1	6,2	7,8	5,4	
MA	41, 4/1, 8	-5, 9/-4, 8		-4,0/-3,0	-6,2	-7.8	-5,4	
MARA	1,39/0,33	0,20/0,16		0,14/0,10	0,21	0,28	0,20	
	0.01/0.30	7		0 0/0		,	. 1	

**Tabelle A.23:** Harmonische Wellenzahlen  $\omega_e$  [cm<sup>-1</sup>] der Edelgasdimere für DFT (DFT = LDA, PBE), MP2, CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden DFT/ab-initio-Hybridmethoden mit aug-cc-pVQZ-Basis.

Komplex	DFT	$\mathrm{DFT}/\mathrm{MP2}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})$	MP2	CCSD	CCSD(T)	Exp.
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{He}$	122, 3/69, 3	18,9/18,9	22,2/21,8	22, 2/21, 9	24,6	28,3	30,4	33,2
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Ne}$	118, 2/54, 4	24, 9/24, 4	27, 2/27, 3	27, 2/27, 3	26,0	29,3	32,2	35,0
${ m He\cdot Ar}$	100, 2/50, 1	26, 1/25, 4	28, 9/28, 2	28, 9/28, 2	29,6	29,3	32,4	34,8
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Kr}$	92, 4/41, 9	24, 9/24, 0	27, 3/26, 4	27, 4/26, 5	27,7	27,5	30,4	32,0
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Xe}$	84,0/38,6	23, 4/22, 3	25, 3/24, 0	25, 3/24, 1	24,8	24,6	27,2	29,1
${ m Ne\cdot Ne}$	80, 3/34, 6	24, 0/25, 2	25, 7/26, 9	25, 7/26, 9	20,8	22,9	25,8	28,5
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Ar}$	67, 4/29, 6	24, 1/25, 8	26, 0/27, 5	26, 0/27, 5	23,1	21,9	25,1	28,2
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Kr}$	60, 0/24, 7	22, 9/24, 3	24, 2/25, 6	24, 2/25, 6	20,0	19,6	22,6	26,2
${ m Ne\cdot Xe}$	55, 3/23, 0	22, 2/23, 7	23, 2/24, 6	23, 2/24, 7	18,9	17,6	20,4	24,3
${ m Ar}\cdot{ m Ar}$	56, 1/22, 5	25, 8/27, 2	27, 7/29, 1	27, 8/29, 2	30,1	24,0	27,9	30,0
${ m Ar}\cdot{ m Kr}$	48, 6/18, 9	23, 7/25, 3	25, 2/26, 9	25, 3/26, 9	27.5	21,8	25,2	27,9
${ m Ar}\cdot{ m Xe}$	44, 6/17, 4	22, 7/24, 4	24,0/25,7	24, 1/25, 8	26,1	20,3	23,7	27,1
${\rm Kr}\cdot{\rm Kr}$	39, 9/14, 9	20, 6/22, 4	21, 9/23, 6	21, 9/23, 6	24.2	18,9	21,8	23,6
${\rm Kr}\cdot {\rm Xe}$	35, 7/13, 2	19, 3/21, 1	20, 3/22, 1	20, 4/22, 2	22,3	17,3	20,1	22,7
$ ext{Xe} \cdot  ext{Xe}$	31, 5/11, 4	17, 8/19, 7	18, 7/20, 5	18, 7/20, 5	20,7	15,9	18,5	20,9
MAA	40, 8/10, 4	5, 5/4, 7	3,8/3,0	3,7/3,0	3,9	5,7	2,7	
MA	40, 8/2, 7	-5, 5/-4, 7	-3, 8/-2, 9	-3, 7/-2, 9	-3,8	-5,7	-2,7	
MARA	1,36/0,35	0, 19/0, 15	0,13/0,09	0,13/0,09	0,13	0,21	0,10	
$(\nabla)^{\mathcal{L}}$	24.6/13.0	3.2/4.0	2.6/3.4	2.6/3.4	3.1	0.8	9.0	

**Tabelle A.24:** Bindungslängen  $R_e$  [Å], Dissoziationsenergien  $D_e$  [kcal/mol] und harmonische Wellenzahlen  $\omega_e$  [cm<sup>-1</sup>] der Edelgasdimere für PBE/CCSD und PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVTZ-Basis und  $\overline{\mu}=0,29095$ . Die Ergebnisse für  $R_e$ ,  $D_e$  und  $\omega_e$  sind jeweils in der Form  $\ldots/\ldots/$  ... angegeben.

Komplex	$\mathrm{PBE}/\mathrm{MP2}$	$\mathrm{PBE}/\mathrm{CCSD}$	PBE/CCSD(T)	Exp.
He · He	He · He 3,114 / 0,009 / 19,2	3,085 / 0,011 / 21,4	<	2,9695 / 0,022 / 33,2
${ m He\cdot Ne}$	$3,006 \mid 0,023 \mid 28,2$	0,027 /	/ 0,027 /	/ 0,041 /
${ m He\cdot Ar}$	$3,527 \mid 0,040 \mid 28,2$	\	/ 0,049 /	3,4804 / 0,057 / 34,8
${ m He\cdot Kr}$	$3,765 \mid 0,041 \mid 24,6$	/ 0,050 /	/ 0,050 /	/ 0,057 /
${ m He\cdot Xe}$	$4,066 \mid 0,040 \mid 22,1$	/ 0,048 /	/ 0,049 /	/ 0,054 /
${ m Ne\cdot Ne}$	$2,979 \mid 0,059 \mid 31,1$	/ 0,067 /	/ 0,067 /	/ 0,084 /
${ m Ne\cdot Ar}$	$3,420 \mid 0,108 \mid 28,2$	/ 0,123 /	/ 0,123 /	/ 0,134 /
${ m Ne\cdot Kr}$	$3,594 \mid 0,114 \mid 23,1$	/ 0,130 /	/ 0,130 /	/ 0,142 /
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Xe}$	$3,826 \mid 0,119 \mid 20,9$	/ 0,132 /	/ 0,133 /	/ 0,147 /
${ m Ar}\cdot{ m Ar}$	$3,766 \mid 0,255 \mid 29,0$	/ 0,297 /	/ 0,298 /	/ 0,285 /
${ m Ar}\cdot{ m Kr}$	$3,900 \mid 0,301 \mid 25,7$	\	/ 0,350 /	/ 0,361 /
${ m Ar}\cdot{ m Xe}$	4,094 / $0.344$ / $24.7$	/ 0,390 /	/ 0,393 /	/ 0,375 /
${ m Kr}\cdot{ m Kr}$	$4,023 \mid 0,367 \mid 21,8$	/ 0,419 /	/ 0,422 /	/ 0,400 /
${ m Kr}\cdot{ m Xe}$	$4,207 \mid 0,431 \mid 20,5$	/ 0,481 /	/ 0,487 /	/ 0,464 /
$ ext{Xe} \cdot  ext{Xe}$	$4,384 \mid 0,515 \mid 19,0$	$4,367 \mid 0,563 \mid 19,7$	4,363 $/$ $0,572$ $/$ $19,8$	$4,363 \mid 0,561 \mid 20,9$
MAA	0,050 / 0,028 / 4,2	/ 0,012	/ 0,013	
MA	0,014 / -0,028 / -3,9	/ -0,003	/ -0,002	
MARA	$0,01\ /\ 0,22\ /\ 0,14$	$0,01 \mid 0,13 \mid 0,10$	$0,01 \mid 0,13 \mid 0,10$	
$\sigma(\Delta)$	0.061 / 0.012 / 3.8		/ 0,014	

**Tabelle A.25:** Bindungslängen  $R_e$  [Å], Dissoziationsenergien  $D_e$  [kcal/mol] und harmonische Wellenzahlen  $\omega_e$  [cm<sup>-1</sup>] der Edelgasdimere für PBE/MP2, PBE/CCSD und PBE/CCSD(T) mit aug-cc-pVQZ-Basis und  $\overline{\mu}=0,29095$ . Die Ergebnisse für  $R_{\rm e}, D_{\rm e}$  und  $\omega_{\rm e}$  sind jeweils ... angegeben. in der Form  $\dots / \dots /$ 

Komplex PBI	$\mathrm{PBE}/\mathrm{MP2}$	PBE/CCSD	PBE/CCSD(T)	$\operatorname{Exp}$ .
Не · Не	3,157 / 0,008 / 18,1	$3,124 \mid 0,011 \mid 19,7$	3,124 / 0,011 / 19,7	2,9695 / 0,022 / 3
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Ne}$	),025 /	$3,009 \mid 0,030 \mid 30,2$	_	3,0309 / 0,041 / 39
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Ar}$	/ 880,0	/ 0,047 /	/ 0,047 /	/ 0,057 /
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Kr}$	),041 /	_	_	$3,6927 \mid 0,057 \mid 32,0$
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Xe}$	),041 /	/ 0,050 /	/ 0,050 /	/ 0,054 /
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Ne}$	/ 990,0	/ 0,074 /	/ 0,074 /	/ 0,084 /
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Ar}$	),1110 /	/ 0,127 /	/ 0,127 /	/ 0,134 /
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Kr}$	),126 /	/ 0,143 /	/ 0,144 /	/ 0,142 /
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Xe}$	),134 /	/ 0,150 /	/ 0,151 /	/ 0,147 /
${ m Ar}\cdot{ m Ar}$	),245 /	/ 0,290 /	/ 0,291 /	/ 0,285 /
${\rm Ar}\cdot{\rm Kr}$	),302 /	_	_	\
${\rm Ar}\cdot {\rm Xe}$	,348 /	/ 0,397 /	/ 0,402 /	/ 0,375 /
${\rm Kr}\cdot{\rm Kr}$	),382 /	/ 0,438 /	/ 0,442 /	/ 0,400 /
${\rm Kr}\cdot {\rm Xe}$	),451 /	/ 0,507 /	/ 0,514 /	4,174 / 0,464 / 22
$\mathrm{Xe}\cdot\mathrm{Xe}$	$4,362 \mid 0,544 \mid 19,8$	4,344 $/$ $0,598$ $/$ $20,5$	4,340 / <b>0,609</b> / 20,7	$/\ 0.561\ /$
MAA	0,047 / 0,022 / 4,3	0,042 / 0,015 / 2,9	/ 0,016	
MA	0,025	/ 0,005	_	
MARA	),20	0,111 /	0.01 / 0.12 / 0.09	
$\sigma(\Delta)$	0.015		_	

**Tabelle A.26:** Bindungslängen  $R_e$  [Å] der Alkalimetall-Edelgas-Dimere für DFT (DFT = LDA, PBE), CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden Hybridmethoden mit Basis A.

389 579 580 580 <b>399</b> 580 580 581 595 595 536 536 536 536 536 536 537 103 336 0, 318 0, 233 06 07		(+) ====================================	CCSD	CCSD(T)	Theor.	Exp.
3, 786/4, 845 3, 676/4, 679 3, 676/4, 679 3, 789/4, 680 3, 531/4, 399 3, 893/4, 900 3, 847/4, 753 4, 008/4, 832 3, 657/4, 547 4, 032/5, 096 3, 950/4, 954 4, 187/5, 123 3, 613/4, 636 4, 026/5, 189 3, 977/5, 042 4, 238/5, 239 3, 586/4, 667 3, 994/5, 237 4, 011/5, 103 4, 278/5, 336 Theor. 1, 253/0, 318 Exp. 1, 234/0, 233 Theor1, 253/-0, 06 Exp. 0, 24/0, 04	389	5,344/5,310	5,758	5,608	5,226	
3, 676/4, 679 3, 789/4, 680 3, 531/4,399 3, 893/4, 900 3, 847/4, 753 4, 008/4, 832 3, 657/4, 547 4, 032/5, 096 3, 950/4, 954 4, 187/5, 123 3, 613/4, 636 4, 026/5, 189 3, 977/5, 042 4, 238/5, 239 3, 586/4, 667 3, 994/5, 237 4, 011/5, 103 4, 278/5, 336 Theor. 1, 253/0, 318 Exp. 1, 234/0, 233 Theor1, 253/0, 06 Exp. 0, 24/0, 04	845 4,	4,899/4,870	5,246	5,104	4,896	4,893(8)
3,789/4,680 3,531/4,399 3,893/4,900 3,893/4,900 3,847/4,753 4,008/4,832 3,657/4,547 4,032/5,096 3,950/4,954 4,187/5,123 3,613/4,636 4,026/5,189 3,977/5,042 4,238/5,239 3,586/4,667 3,994/5,237 4,011/5,103 4,278/5,336 Theor. 1,253/0,318 Exp. 1,234/0,233 Theor1,253/-0,318 Exp1,234/-0,233 Theor. 0,25/0,06 Exp. 0,24/0,04	679 4,	4,789/4,764	5,119	4,988	4,807	4,78(3)
3,531/4,399 3,893/4,900 3,847/4,753 4,008/4,832 3,657/4,547 4,032/5,096 3,950/4,954 4,187/5,123 3,613/4,636 4,026/5,189 3,977/5,042 4,238/5,239 3,994/5,237 4,011/5,103 4,278/5,336 Theor. 1,253/0,318 Exp. 1,234/0,233 Theor1,253/-0,318 Exp. 1,234/0,233 Theor1,253/-0,318 Exp. 0,25/0,06 Exp. 0,24/0,04	089	4,861/4,831	5,157	5,030	4,844	4,80(2)
3, 893/4, 900 3, 847/4, 753 4, 008/4, 832 3, 657/4, 547 4, 032/5, 096 3, 950/4, 954 4, 187/5, 123 3, 613/4, 636 4, 026/5, 189 3, 977/5, 042 4, 238/5, 239 3, 586/4, 667 3, 994/5, 237 4, 011/5, 103 4, 278/5, 336 Theor. 1, 253/0, 318 Exp. 1, 234/0, 233 Theor1, 253/-0, 06 Exp. 0, 24/0, 04	,399	5,499/5,470	5,997	5,839	5,366	5,29(5)
3,847/4,753 4,008/4,832 3,657/4,547 4,032/5,096 3,950/4,954 4,187/5,123 3,613/4,636 4,026/5,189 3,977/5,042 4,238/5,239 3,994/5,237 4,011/5,103 4,278/5,336 Theor. 1,253/0,318 Exp. 1,234/0,233 Theor1,253/-0,318 Exp1,234/0,233 Theor. 0,25/0,06 Exp. 0,24/0,04	006	5,024/4,998	5,443	5,291	5,005	5,01(1)
4,008/4,832 3,657/4,547 4,032/5,096 3,950/4,954 4,187/5,123 3,613/4,636 4,026/5,189 3,977/5,042 4,238/5,239 3,586/4,667 3,994/5,237 4,011/5,103 4,278/5,336  Theor. 1,253/0,318 Exp. 1,234/0,233 Theor1,253/-0,318 Exp. 0,25/0,06 Exp. 0,24/0,04	753	4,907/4,885	5,294	5,153	4,914	4,918(4)
3, $657/4$ , $547$ 4, $032/5$ , $096$ 3, $950/4$ , $954$ 4, $187/5$ , $123$ 3, $613/4$ , $636$ 4, $026/5$ , $189$ 3, $977/5$ , $042$ 4, $238/5$ , $239$ 3, $586/4$ , $667$ 3, $994/5$ , $237$ 4, $011/5$ , $103$ 4, $278/5$ , $336$ Theor. 1, $253/0$ , $318$ Exp. 1, $234/0$ , $233$ Theor1, $253/0$ , $06$ Exp. 0, $24/0$ , $06$ Exp. 0, $24/0$ , $06$	832	4,992/4,965	5,336	5,200	4,965	4,95(4)
$\begin{array}{c} 4,032/5,096\\ 3,950/4,954\\ 4,187/5,123\\ 3,613/4,636\\ 4,026/5,189\\ 3,977/5,042\\ 4,238/5,239\\ 3,586/4,667\\ 3,994/5,237\\ 4,011/5,103\\ 4,278/5,336\\ \end{array}$ $\begin{array}{c} Theor. 1,253/0,318\\ Exp. 1,234/0,233\\ Theor1,253/-0,318\\ Exp1,234/-0,233\\ Theor. 0,25/0,06\\ Exp. 0,24/0,04\\ \end{array}$	547	6,010/5,967	6,565	6,319		
3,950/4,954 4,187/5,123 3,613/4,636 4,026/5,189 3,977/5,042 4,238/5,239 3,586/4,667 3,994/5,237 4,011/5,103 4,278/5,336  Theor. 1,253/0,318 Exp. 1,234/0,233 Theor1,253/-0,233 Theor. 0,25/0,06 Exp. 0,24/0,04	960	5,366/5,322	5,852	5,615		5,404(5)
4, 187/5, 123 3, 613/4, 636 4, 026/5, 189 3, 977/5, 042 4, 238/5, 239 3, 586/4, 667 3, 994/5, 237 4, 011/5, 103 4, 278/5, 336  Theor. 1, 253/0, 318 Exp. 1, 234/0, 233 Theor1, 253/ - 0, 218 Exp. 0, 25/0, 06 Exp. 0, 24/0, 04	954	5,162/5,137	5,639	5,425		5,24
3, 613/4, 636 4, 026/5, 189 3, 977/5, 042 4, 238/5, 239 3, 586/4, 667 3, 994/5, 237 4, 011/5, 103 4, 278/5, 336  Theor. 1, 253/0, 318 Exp. 1, 234/0, 233 Theor1, 253/ - 0, 218 Exp. 0, 24/0, 04 Exp. 0, 24/0, 04	123	5,247/5,217	5,670	5,467		5,25
4,026/5,189 $3,977/5,042$ $4,238/5,239$ $3,586/4,667$ $3,994/5,237$ $4,011/5,103$ $4,278/5,336$ Theor. 1,253/0,318 Exp. 1,234/0,233 Theor1,253/-0,318 Exp1,234/-0,233 Theor. 0,25/0,06 Exp. 0,24/0,04	336	6,224/6,192	6,822	6,553		
3,977/5,042 4,238/5,239 3,586/4,667 3,994/5,237 4,011/5,103 4,278/5,336 Theor. 1,253/0,318 Exp. 1,234/0,233 Theor1,253/-0,318 Exp1,234/-0,233 Theor. 0,25/0,06 Exp. 0,24/0,04	681	5,482/5,447	6,056	5,784		
4, 238/5, 239 3, 586/4, 667 3, 994/5, 237 4, 011/5, 103 4, 278/5, 336  Theor. 1, 253/0, 318 Exp. 1, 234/0, 233 Theor1, 253/ -0, 218 Exp. 0, 25/0, 06 Exp. 0, 24/0, 04	)42	5,235/5,207	5,783	5,541		5,29
$\begin{array}{c} 3,586/4,667\\ 3,994/5,237\\ 4,011/5,103\\ 4,278/5,336\\ \end{array}$ Theor. 1,253/0,318 Exp. 1,234/0,233 Theor1,253/-0,318 Exp1,234/-0,233 Theor. 0,25/0,06 Exp. 0,24/0,04	239	5,325/5,294	5,958	5,700		
$\begin{array}{c} 3,994/5,237 \\ 4,011/5,103 \\ 5,\\ 4,278/5,336 \\ 5,\\ \end{array}$ Theor. $\begin{array}{c} 1,253/0,318 \\ 1,234/0,233 \\ \end{array}$ Theor. $\begin{array}{c} 1,234/0,233 \\ -1,234/-0,318 \\ \end{array}$ Theor. $\begin{array}{c} 0,25/0,06 \\ 0,25/0,06 \\ \end{array}$	299	6,514/6,461	7,192	6,863		
$\begin{array}{c} 4,011/5,103\\ 4,278/5,336\\ 5,\\ \end{array}$ Theor. $\begin{array}{c} 1,253/0,318\\ 1,234/0,233\\ \end{array}$ Theor. $-1,253/-0,318\\ \end{array}$ Theor. $-1,253/-0,318\\ \end{array}$ Theor. $-1,253/-0,318\\ \end{array}$ Theor. $0,25/0,06\\ \end{array}$ Exp. $0,24/0,04\\ \end{array}$	237 5,	5,633/5,591	6,269	5,954		5,50
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	103 5,	5,315/5,282	5,946	5,666		5,44
Theor. $1,253/0,318$ Exp. $1,234/0,233$ Theor. $-1,253/-0,318$ Exp. $-1,234/-0,233$ Theor. $0,25/0,06$ Exp. $0,24/0,04$	336 5,	5,409/5,371	5,958	2,700		5,47
Exp. $1, 234/0, 233$ Theor. $-1, 253/-0, 318$ Exp. $-1, 234/-0, 233$ Theor. $0, 25/0, 06$ Exp. $0, 24/0, 04$	318	0,043/0,038	0,416	0,274		
Theor. $-1,253/-0,318$ Exp. $-1,234/-0,233$ Theor. $0,25/0,06$ Exp. $0,24/0,04$	233	0,060/0,068	0,462	0,267		
Exp. $-1,234/-0,233$ Theor. $0,25/0,06$ Exp. $0,24/0,04$	-0,318	0,036/0,009	0,416	$0,\!274$		
Theor. $0, 25/0, 06$ Exp. $0, 24/0, 04$	-0,233	0,007/-0,023	0,462	0,267		
Exp. $0, 24/0, 04$	90	0,01/0,01	0,08	0,05		
	34	0,01/0,01	0,00	0,05		
Theor. $0,318/0,340$	3/0,340 0,044/0,042	0,053/0,051	0,106	0,097		
(4) Exp. $0,216/0,202$ $0,072/0,070$	202	0,083/0,083	0,124	0,100		

**Tabelle A.27:** Bindungslängen  $R_e$  [Å] der Alkalimetall-Edelgas-Dimere für DFT (DFT = LDA, PBE), CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden Hybridmethoden mit Basis B.

Komplex	$\mathrm{DFT}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}$	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})$	CCSD	CCSD(T)	Theor.	Exp.
Li · Ne	3,487/4,361	5,209/5,177	5,203/5,170	5,577	5,412	5,226	
$ ext{Li} \cdot  ext{Ar}$	3,772/4,819	4,881/4,849	4,859/4,827	5,153	5,006	4,896	4,893(8)
$ ext{Li} \cdot  ext{Kr}$	3,656/4,691	4,772/4,746	4,741/4,715	5,032	4,887	4,807	4,78(3)
$ ext{Li} \cdot  ext{Xe}$	3,781/4,656	4,841/4,812	4,800/4,770	5,068	4,922	4,844	4.80(2)
${ m Na\cdot Ne}$	3,546/4,380	5,353/5,323	5,346/5,316	5,822	5,643	5,366	5,29(5)
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Ar}$	3,874/4,878	4,997/4,969	4,973/4,945	5,330	5,170	5,005	5,01(1)
${ m Na\cdot Kr}$	3,829/4,765	4,885/4,862	4,852/4,830	5,193	5,039	4,914	4,918(4)
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Xe}$	4,006/4,823	4,966/4,942	4,924/4,900	5,234	5,083	4,965	4,95(4)
$ ext{K} \cdot  ext{Ne}$	3,666/4,542	5,913/5,882	5,896/5,865	6,436	6,168		
$ ext{K} \cdot  ext{Ar}$	4,024/5,079	5,373/5,327	5,316/5,278	5,773	5,528		5,404(5)
$ ext{K} \cdot  ext{Kr}$	3,930/4,959	5,171/5,145	5,115/5,088	5,566	5,335		5,24
$ ext{K} \cdot  ext{Xe}$	4,177/5,113	5,254/5,225	5,184/5,155	5,597	5,372		5,25
${ m Rb\cdot Ne}$	3,634/4,626	6,128/6,083	6,098/6,055	6,699	6,400		
${ m Rb\cdot Ar}$	4,027/5,161	5,472/5,435	5,420/5,382	5,943	5,661		
${ m Rb\cdot Kr}$	3,962/5,054	5,244/5,214	5,176/5,147	5,692	5,435		5,29
${ m Rb\cdot Xe}$	4,225/5,236	5,333/5,302	5,252/5,220	5,721	5,475		
$ ext{Cs} \cdot  ext{Ne}$	3,588/4,668	6,417/6,378	6,381/6,336	7,046	6,682		
$ ext{Cs} \cdot  ext{Ar}$	3,982/5,228	<b>5,636</b> /5,591	5,565/5,520	$6,\!153$	5,827		5,50
$ ext{Cs} \cdot  ext{Kr}$	3,986/5,113	5,339/5,304	$5,\!246/5,\!211$	5,853	$5,\!550$		5,44
$cs \cdot xe$	4,262/5,330	5,426/5,390	5,317/5,279	5,870	5,580		5,47
MAA Theor.		0,015/0,043	0,041/0,069	0,298	0,142		
		0,044/0,058	0,076/0,096	$0,\!364$	0,153		
MA Theor.	-1,259/-		-0,041/-0,069	0,298	0,142		
	Ì	-0,007/-0,038	-0,059/-0,090	0,364	0,153		
MARA Theor.	0,25/0,0	0,00/0,01	0,01/0,01	0.00	0,03		
		0,01/0,01	0,01/0,02	0.07	0,03		
$\sigma(\Lambda)$ Theor.	0,306/0,346	0,011/0,011	0,016/0,013	0,073	0,062		
Exp.	0,213/0,203	0,057/0,056	0,071/0,071	0,109	0,078		

**Tabelle A.28:** Dissoziationsenergien  $D_{\rm e}$  [kcal/mol] der Alkali-Edelgas-Dimere für DFT (DFT = LDA, PBE), CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden Hybridmethoden mit Basis A.

•							
Komplex	DFT	m DFT/CCSD	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})$	CCSD	CCSD(T)	Theor.	Exp.
$ ext{Li} \cdot  ext{Ne}$	0,451/0,102	0,016/0,017	0,016/0,017	0,009	0,011	0,021	
$ ext{Li} \cdot  ext{Ar}$	0,693/0,098	0,108/0,111	0,112/0,115	0,062	0,080	0,117	0,120(1)
$ ext{Li} \cdot  ext{Kr}$	1,000/0,143	0,178/0,183	0,188/0,193	0,110	0,139	0,192	0,195(23)
$\mathrm{Li}\cdot\mathrm{Xe}$	1,186/0,171	0,245/0,253	0,262/0,271	0,168	0,210	0,289	0,292(6)
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Ne}$	0,452/0,111	0,016/0,017	0,016/0,017	0,008	0,011	0,020	0,023(3)
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Ar}$	0,679/0,107	0,106/0,109	0,110/0,114	0,000	0.077	0,116	0,119(1)
${ m Na\cdot Kr}$	0,952/0,158	0, 176/0, 181	0,186/0,191	0,107	0,136	0,191	0,196(1)
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Xe}$	1,095/ <b>0,183</b>	$0,\!240/0,\!247$	$0,\!258/0,\!266$	0,163	0,204	0,285	0,334(43)
$ ext{K} \cdot  ext{Ne}$	0,476/0,154	0,015/0,016	0,016/0,016	0,007	0,011		
$ ext{K} \cdot  ext{Ar}$	0,706/0,140	0,109/0,112	0,116/0,119	0,057	0,081		0,115(2)
$ ext{K} \cdot  ext{Kr}$	1,027/0,212	0,189/0,194	0,204/0,210	0,106	0,146		0,205
$ ext{K} \cdot  ext{Xe}$	1,130/0,231	0,256/0,264	0,282/0,292	0,162	0,219		0,317
${ m Rb\cdot Ne}$	0,482/0,158	0,014/0,014	0,014/0,014	0,007	0,000		
${ m Rb\cdot Ar}$	0,731/0,147	0,099/0,103	0, 107/0, 110	0,050	0,073		
${ m Rb\cdot Kr}$	1,065/0,225	0,181/0,186	0,198/0,204	0,097	0,137		0,209
${ m Rb\cdot Xe}$	1,148/0,239	0,247/0,255	0,275/0,285	0,153	0,219		
$ ext{Cs} \cdot  ext{Ne}$	0,533/0,186	0,012/0,013	0,013/0,013	0,006	0,009		
$\mathrm{Cs}\cdot\mathrm{Ar}$	0,800/0,172	0,100/0,104	0,109/0,113	0,049	0,074		0,129
$\mathrm{Cs}\cdot\mathrm{Kr}$	1,173/0,261	0,189/0,195	0,210/0,217	0,098	0,144		0,211
$c_{s} \cdot x_{e}$	1,238/0,270	0,257/0,266	0,292/0,303	0,153	0,219		0,314
	0,660/0,063	0,018/0,014	0,010/0,006	0,068	0,045		
MAA Exp.		0,031/0,025	0,017/0,013	0,098	0,064		
MA Theor.		-0,018/-0,014	-0,010/-0,006	-0,068	-0,045		
		-0,031/-0,025	-0,017/-0,011	-0,098	-0,064		
MABA Theor		0, 13/0, 10	0, 10/0, 06	0,48	0.34		
		0, 15/0, 12	0,09/0,07	0,51	0.34		
$\sigma(\Lambda)$ Theor		0,016/0,013	0,010/0,007	0,040	0,026		
		0,024/0,023	0,019/0,018	0,043	0,029		

Tabellen Tabellen

**Tabelle A.29:** Dissoziationsenergien  $D_e$  [kcal/mol] der Alkali-Edelgas-Dimere für DFT (DFT = LDA, PBE), CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden Hybridmethoden mit Basis B.

Komplex	DFT	$\mathrm{DFT}/\mathrm{CCSD}$	DFT/CCSD(T)	CCSD	CCSD(T)	Theor.	Exp.
Li · Ne	0,461/0,100	0,021/0,022	0,022/0,022	0,012	0,016	0,021	
$ ext{Li} \cdot  ext{Ar}$	0,686/0,103	0,124/0,127	0,129/0,133	0,075	0,098	0,117	0,120(1)
$ ext{Li} \cdot  ext{Kr}$	1,007/0,141	0,200/0,205	0,212/0,218	0,129	0,167	0,192	0,195(23)
$ ext{Li} \cdot  ext{Xe}$	1,194/0,171	0,275/0,284	0,297/0,307	0,194	$0,\!250$	0,289	0,292(6)
$\mathrm{Na\cdot Ne}$	0,461/0,112	0,021/0,021	0,021/0,022	0,011	0,015	0,020	0,023(3)
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Ar}$	0,670/0,113	0, 122/0, 126	0, 127/0, 131	0,072	0,095	0,116	0,119(1)
${ m Na\cdot Kr}$	0,956/0,156	0, 197/0, 203	0,210/0,216	0,126	0,163	0,191	0,196(1)
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Xe}$	1,098/ <b>0,182</b>	$0,\!270/0,\!278$	$0,\!292/0,\!301$	0,188	0,243	0,285	0.334(43)
$ ext{K} \cdot  ext{Ne}$	0,488/0,151	0,018/0,019	0,019/0,019	0,000	0,013		
$ ext{K} \cdot  ext{Ar}$	0,696/0,147	0,118/0,122	0, 127/0, 131	0,064	0,092		0,115(2)
$ ext{K} \cdot  ext{Kr}$	1,033/0,210	0,203/0,209	0,221/0,228	0,116	0,165		0,205
$ ext{K} \cdot  ext{Xe}$	1,136/0,229	0,277/0,286	0,308/0,318	0,176	0,246		0,317
${ m Rb\cdot Ne}$	0,498/0,154	0,016/0,017	0,017/0,017	0,008	0,011		
$\mathrm{Rb}\cdot\mathrm{Ar}$	0,718/0,156	0,112/0,116	0,120/0,125	0,057	0,086		
${ m Rb}\cdot{ m Kr}$	1,068/0,223	0,199/0,205	0,219/0,226	0,109	0,159		0,209
${ m Rb\cdot Xe}$	1,156/0,236	0,272/0,281	0,306/0,316	0,166	0,239		
$ ext{Cs} \cdot  ext{Ne}$	0,549/0,182	0,015/0,015	0,016/0,016	0,007	0,011		
$\mathrm{Cs}\cdot\mathrm{Ar}$	0,787/0,180	0,112/0,117	0,124/0,129	0,056	0,088		0,129
$\mathrm{Cs}\cdot\mathrm{Kr}$	1,182/0,260	0,208/0,215	0,234/0,242	0,110	0,167		0,211
$Cs \cdot Xe$	1,250/0,269	0,284/0,295	0,327/0,339	0,170	0,252		0,314
MAA Theor.	0,663/0,062	0,007/0,007	0,010/0,015	0,053	0,023		
	0,746/0,054	0,014/0,013	0,013/0,016	0,085	0,041		
MA Theor.	0,663/-0,019	-0,000/0,004	0,010/0,015	-0,053	-0,023		
	0,746/-0,020	-0,012/-0,006	0,005/0,012	-0,085	-0,041		
MARA Theor.	8,36/1,22	0,04/0,06	0,07/0,10	0,37	0,17		
ن	5,02/0,49	0,06/0,06	0,07/0,08	0,43	$0,\!22$		
$\sigma(\Lambda)$ Theor.	0,171/0,071	0,009/0,007	0,007/0,009	0,032	0,013		
Exp.	0,156/0,066	0,019/0,018	0,016/0,015	0,039	0,021		

**Tabelle A.30:** Harmonische Wellenzahlen  $\omega_e$  [cm<sup>-1</sup>] der Alkali-Edelgas-Dimere für DFT (DFT = LDA, PBE), CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden Hybridmethoden mit Basis A.

Komplex Li · Ne Li · Ar Li · Kr Li · Kr Li · Xe	DET			7			
Li · Ne Li · Ar Li · Kr Li · Xe Na · Ne	DI I	$\mathrm{DFT/CCSD}$	$\mathrm{DFT/CCSD}(1)$	CCSD	CCSD(T)	Theor.	Exp.
$\begin{array}{l} Li\cdot Ar\\ Li\cdot Kr\\ Li\cdot Xe\\ N_3\cdot N_{\text{P}} \end{array}$	47, 1/19, 5	8,8/8,9	8,8/9,0	6,3	7,2	10,2	
Li · Kr Li · Xe Na · Ne	49, 2/17, 8	20, 6/21, 0	21, 1/21, 4	15,6	17,8	21,8	21,7
$ ext{Li} \cdot  ext{Xe}$	51, 2/21, 1	24, 9/25, 2	25, 5/25, 8	19,7	22,0	25,8	
$N_{ m a} \cdot N_{ m e}$	54, 2/22, 3	27, 6/28, 1	28, 4/28, 9	23,1	25,6	29,9	
217 817	32, 7/17, 5	5, 9/6, 0	5,9/6,0	4,1	4,7	8,9	
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Ar}$	32, 1/11, 6	12, 6/12, 8	12, 9/13, 1	9,3	10,6	13,4	13,3
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Kr}$	33,0/13,9	14, 4/14, 6	14, 7/14, 9	11,1	12,4	15,1	14,9
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Xe}$	33, 9/14, 3	15,6/15,8	16,1/16,3	12,7	14,1	17,2	19,7
$K \cdot Ne$	35, 2/22, 5	4,0/4,2	4, 1/4, 5	3,2	3,8		
$K \cdot Ar$	22, 8/13, 4	10, 7/8, 8	8, 5/8, 9	7,0	8,4		10,0
$K \cdot Kr$	24, 2/12, 1	10, 7/10, 9	11, 1/11, 3	8,2	9,2		
$K \cdot Xe$	24, 4/11, 8	11, 4/11, 6	11, 9/12, 1	9.2	10,6		
${ m Rb\cdot Ne}$	19, 3/13, 5	4, 2/4, 2	4, 2/4, 1	2,6	3,1		
$\mathrm{Rb}\cdot\mathrm{Ar}$	19, 3/10, 0	7,6/7,7	7,9/8,0	5,4	9,9		
${ m Rb\cdot Kr}$	20, 6/9, 6	8, 1/8, 2	8, 4/8, 5	0,9	7,1		
${\rm Rb}\cdot {\rm Xe}$	19,0/8,8	8, 4/8, 5	8, 8/8, 9	6,3	7,4		
$cs \cdot Ne$	23, 0/13, 9	3, 3/3, 0	2, 9/3, 6	2,2	2,8		
$Cs \cdot Ar$	20, 3/9, 9	6, 8/6, 9	7, 1/7, 2	4,8	5,9		
$Cs \cdot Kr$	21, 6/8, 9	6, 9/7, 0	7, 2/7, 3	5,2	6,2		
$Cs \cdot Xe$	18, 3/7, 9	7,0/7,1	7, 3/7, 5	5,6	9,9		
MAA Theor.		1, 2/1, 0	0, 8/0, 6	4,8	3,2		
	18, 3		1, 3/1, 0	4,8	3,3		
		-1, 2/-	-0, 8/-0, 6	-4,8	-3,2		
	18, 3		-1,3/-1,0	-4,8	-3,3		
	1,75		0,06/0,05	0,30	0,21		
		0,08/0,08	0,08/0,06	0,30	0,20		
		0, 5/0, 4	0, 4/0, 4	1,3	0,7		
		1, 6/1, 3	1, 3/1, 3	1,5	1,4		

**Tabelle A.31:** Harmonische Wellenzahlen  $\omega_e$  [cm<sup>-1</sup>] der Alkali-Edelgas-Dimere für DFT (DFT = LDA, PBE), CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden Hybridmethoden mit Basis B.

Li . Ne		DI I	DE T / COST	DF1/CO3D(1)	CCO	CCSD(1)	Theor.	$\operatorname{Exp}$ .
		46, 7/20, 5	10, 2/10, 4	10, 3/10, 4	7,4	8,6	10,2	
$ ext{Li} \cdot  ext{Ar}$		<b>47,9</b> /19,0	21, 9/22, 3	22, 3/22, 7	17,3	19,6	21,8	21,7
$\mathrm{Li}\cdot\mathrm{Kr}$		51, 1/20, 0	25, 8/26, 2	26, 5/26, 9	21,1	23,8	25,8	
$\mathrm{Li}\cdot\mathrm{Xe}$		54, 8/22, 4	28, 9/29, 3	29, 9/30, 3	24,6	27,6	29,0	
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Ne}$		32, 2/18, 3	6, 7/6, 8	6, 7/6, 9	4,7	5,5	8,9	
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Ar}$		31, 2/12, 4	13, 6/13, 8	13, 9/14, 2	10,4	11,9	13,4	13,3
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Kr}$		33, 2/13, 4	15, 1/15, 3	15, 5/15, 8	12,0	13,6	15,1	14,9
$\mathrm{Na}\cdot\mathrm{Xe}$		34, 2/14, 1	16,5/16,8	17,1/17,4	13,8	15,5	17,2	19,7
$K \cdot Ne$		38, 2/23, 7	5, 4/5, 3	5, 4/5, 3	3,5	4,3		
$K \cdot Ar$		22, 0/15, 7	9,0/9,0	9, 5/10, 9	2,6	9,0		10,0
$K \cdot Kr$		24, 6/11, 8	11, 0/11, 2	11, 4/11, 6	8,6	10,1		
$K \cdot Xe$		24, 8/11, 7	11, 8/12, 0	12, 3/12, 5	9,6	11,2		
${ m Rb\cdot Ne}$		20, 0/12, 4	3, 8/3, 9	3, 9/4, 2	2,8	3,5		
${ m Rb}\cdot{ m Ar}$		18, 6/10, 2	8, 2/8, 3	8, 5/8, 6	5,0	7,2		
${\rm Rb}\cdot{\rm Kr}$		21,0/9,3	8, 4/8, 5	8, 8/8, 9	6,4	7,7		
${\rm Rb}\cdot {\rm Xe}$		19, 5/8, 6	8,7/8,8	9, 1/9, 3	7,0	8,2		
$Cs \cdot Ne$		23, 2/12, 0	3,9/3,8	3, 9/3, 6	2,5	3,1		
$Cs \cdot Ar$		19, 9/9, 8	7, 2/7, 4	7, 5/7, 7	5,2	6,5		
$Cs \cdot Kr$		22,0/8,7	7, 1/7, 2	7, 5/7, 5	5,2	6,7		
$Cs \cdot Xe$		18, 6/7, 8	7, 2/7, 3	7, 6/7, 7	6,5	6,9		
V V V	Theor.	23, 9/5, 5	0, 3/0, 3	0, 3/0, 5	3,6	1,8		
MAA	Exp.	17, 8/3, 3	1, 0/1, 1	1, 0/1, 2	3,7	2,0		
VIV	Theor.	23, 9/-0, 0	-0, 2/0, 1	0, 3/0, 5	-3,6	-1,8		
IVIA	Exp.	17, 8/-1, 0	-0, 7/-0, 5	-0, 3/0, 3	-3,7	-2,0		
MADA	Theor.	1,73/0,46	0,01/0,02	0,02/0,03	0,22	0,11		
MICHINA	Exp.	1,14/0,23	0,06/0,07	0,06/0,08	0,23	0,12		
	Theor.	6,0/6,6	0, 4/0, 4	0, 3/0, 3	1,0	0,3		
1	Exp.	4, 8/3, 7	1, 3/1, 3	1, 2/1, 3	1,3	1,2		

**Tabelle A.32:** Dissoziationsenergien  $D_e$  [kcal/mol] der Moleküle des WI9/04-Testsatzes für PBE, HF, (L)MP2, (L)CCSD, CCSD(T) und die entsprechenden DFT/ab-innitio-Hybridmethoden.

	PBE	$\mathrm{PBE}/\mathrm{HF}$	PBE/MP2 $PBE/LMP2$	PBE/CCSD $PBE/LCCSD$	PBE/CCSD(T)	HF	MP2 $LMP2$	CCSD	CCSD(T)	$\operatorname{Ref}$ .
${ m He\cdot Ne}$	60'0	-0,03	$0,02 \\ 0,02$	0,03	0,03	-0,03	$0,02 \\ 0,02$	$0,02 \\ 0,02$	0,03	0,04
$\mathrm{He}\cdot\mathrm{Ar}$	0,08	-0.04	0,04 0.04	0,06 0.06	90,0	-0.06	0,03	0,03	0,04	0,06
$\mathrm{Ne}_2$	0,11	-0,05	0,05 0,05	0,00	90,0	-0,06	0,03	0,03	0,05	0,08
$\mathrm{Ne}\cdot\mathrm{Ar}$	0,12	-0,08	$0,11\\0,11$	$0,12\\0,12$	0,12	-0,11	0,07	0,06	0,08	0,13
$\mathrm{CH_4}\cdot\mathrm{Ne}$	0,15	-0,08	$\begin{matrix} 0,15\\0,14\end{matrix}$	$0.18 \\ 0.17$	0,18	-0,11	$0,11 \\ 0,11$	0,11	0,15	0,18
$\mathrm{C}_6\mathrm{H}_6\cdot\mathrm{Ne}$	0,10	-0.31	$0,49 \\ 0,47$	$0,46 \\ 0,44$	0,48	-0.55	0,36 0,33	$0,22 \\ 0,19$	0,34	0,47
$(\mathrm{CH_4})_2$	0,02	-0,37	$0,47 \\ 0,45$	$0.57 \\ 0.54$	0,59	-0.53	$0,45 \\ 0,42$	0,36	0,50	0,53
$(\mathrm{C}_2\mathrm{H}_2)_2$	0,95	0,47	$1,52\\1,50$	1,47 <b>1,45</b>	1,52	0,28	1,46 $1,34$	$1,12 \\ 1,00$	1,31	1,40
$(\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4)_2$	0,32	-0,32	1,52 $1,45$	1,59 $1,51$	1,67	-0,89	1,47 $1,33$	$1,03 \\ 0,91$	1,38	1,48
MAA	0,29	0,58	0,04 0,04	$0,03 \\ 0,02$	0,05	0,71	0,05	$0,15 \\ 0,19$	0,05	
MA	-0.27	-0.58	0,00 - 0,02	0,02 0,00	0,04	-0,71	-0.04 $-0.08$	$-0.15 \\ -0.19$	-0.05	
MARA	0.56	1,48	$0,20 \\ 0,20 \\ 0,20$	0,09 0,09	0,10	1,73	$0,32 \\ 0,33$	$0,43 \\ 0,45$	0,22	
$\sigma(\Delta)$	0,38	0.55	0,05 0,05	$0.04 \\ 0.02$	0,07	0,72	$0,05 \\ 0,04$	$0.14 \\ 0.18$	0,04	

**Tabelle A.33:** Dissoziationsenergien  $D_{\rm e}$  [kcal/mol] der Moleküle des DI6/04-Testsatzes für PBE, HF, (L)MP2, (L)CCSD, CCSD(T)

und die entsprechenden $DFT/ab$ -initio-Hybridmethoden.	nenden	$\mathrm{DFT}/ab$ - $ini$	tio-Hybridmeth	oden.	and die entsprechenden DFT/ $ab$ -initio-Hybridmethoden.	T INT SOZO	, 111,	(L) wir 2,	(H) (CSD, C)	(1)700
Komplex	PBE	$\mathrm{PBE}/\mathrm{HF}$	m PBE/MP2 $ m PBE/LMP2$	PBE/CCSD PBE/LCCSD	PBE/CCSD(T)	HF	$\begin{array}{c} \text{MP2} \\ \text{LMP2} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CCSD} \\ \end{array}$	CCSD(T)	Ref.
$(\mathrm{H_2S})_2$	1,83	$0,\!26$	1,68	1,72	1,79	-0.47	1,65 $1,55$	$1,16 \\ 1,06$	1,50	1,66
$(HCI)_2$	1,96	0,91	$2,14 \\ 2,09$	$2,14 \\ 2,08$	2,19	0,15	2,01	$1,45 \\ 1,29$	1,74	2,01
$\mathrm{H}_2\mathrm{S}\cdot\mathrm{HCl}$	4,05	1,90	3,61 3,55	3,63 3,55	3,71	0.58	3,43 3,26	$2,56 \\ 2,40$	3,03	3,35
$\mathrm{CH}_3\mathrm{Cl}\cdot\mathrm{HCl}$	3,23	1,62	3,86 3,75	3,85 3,72	3,95	0,40	3,59 $3,38$	$2,65 \\ 2,45$	3,17	3,55
$\mathrm{HCN} ext{-}\mathrm{CH}_3\mathrm{SH}$	3,42	2,29	4,02 3,95	3,97 3,89	4,05	1,56	3,66	$3,08 \\ 2,94$	3,45	3,59
$\mathrm{CH_3SH}\cdot\mathrm{HCl}$	5,40	2,71	5,43 $5,29$	5,39 5,22	5,52	0,78	5,06	3,69 $3,42$	4,40	4,89
MAA	0,32	1,56	0,28	0,28 0,18	0,36	2,68	0,06	0,74	0,29	
MA	0,14	-1,56	0,28	$0,28 \\ 0,18$	0,36	-2,68	0,06 - 0,13	$-0.74 \\ -0.91$	-0,29	
MARA	0,10	0.53	0,08	0,08	0,11	0,89	0,02	$0.24 \\ 0.30$	0,10	
$\sigma(\Delta)$	0,36	0,37	$0.17 \\ 0.15$	$0.15 \\ 0.12$	0,17	0,78	0,06	0,25	0,12	

Tabelle A.34: Dissoziationsenergien $D_{\rm e}$ und die entsprechenden DFT/ab-initio-Hy	Dissozi	${ m iationsenergi} \ { m DFT}/\mathit{ab-in}$	<b>Tabelle A.34:</b> Dissoziationsenergien $D_{\rm e}$ [kcal/mol] der und die entsprechenden DFT/ab-initio-Hybridmethoden.	ol] der Moleküle hoden.	[kcal/mol] der Moleküle des CT7/04-Testsatzes für PBE, HF, (L)MP2, (L)CCSD, CCSD(T) bridmethoden.	satzes für	PBE, HF,	(L)MP2,	(L)CCSD, C	$\mathrm{CSD}(\mathrm{T})$
Komplex	PBE	$\mathrm{PBE}/\mathrm{HF}$	m PBE/MP2 $ m PBE/LMP2$	PBE/CCSD $PBE/LCCSD$	PBE/CCSD(T)	m HF	MP2 $LMP2$	$_{\rm CCSD}$	CCSD(T)	Ref.
$\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4\cdot\mathrm{F}_2$	2,81	-0,17	$1,12 \\ 1,08$	$1,16 \\ 1,11$	1,21	-1,22	1,30 $1,18$	$0,59 \\ 0,48$	86,0	1,06
$\mathrm{NH_3}\cdot\mathrm{F_2}$	5,01	0,39	1,62 $1,58$	1,80	1,84	-1,19	1,74 $1,63$	1,16 $1,02$	1,70	1,81
$\mathrm{C}_2\mathrm{H}_2\cdot\mathrm{ClF}$	5,99	1,56	4,60 $4,51$	4,54 4,42	4,69	-0.63	<b>4,41</b> 4,12	2,45 $2,16$	3,33	3,81
$HCN \cdot CIF$	5,70	3,55	5,81 5,75	5,65 5,57	5,74	1,72	$5.24 \\ 5.05$	3,85 3,65	4,42	4,86
$\mathrm{NH_3}\cdot\mathrm{Cl}_2$	7,64	2,41	$5,19 \\ 5,10$	5,31 $5,16$	5,45	0,64	4,90	3,57	4,41	4,88
$\mathrm{H}_2\mathrm{O}\cdot\mathrm{ClF}$	6,94	4,14	6,03 5,96	6,14 $6,04$	6,20	2,31	5.18 $4.99$	4,22 4,00	4,78	5,36
$\mathrm{NH_3}\cdot\mathrm{ClF}$	16,75	8,25	12,27 $12,09$	12,62 $12,35$	12,82	2,35	11,13 $10,64$	7,78	9,49	10,62
MAA	2,63	1,75	0,66	0,69	62,0	4,06	0,29	1,25 $1,51$	0,47	
MA	2,63	-1,75	$\begin{array}{c} 0,61 \\ 0,52 \end{array}$	$0,69 \\ 0,57$	0,79	-4,06	$0.21 \\ -0.02$	-1,25 $-1,51$	-0,47	
MARA	0,80	0,54	$0.13 \\ 0.12$	$\begin{array}{c} 0,13 \\ 0,11 \end{array}$	0,15	1,12	0,08	0.30 $0.37$	0,09	
$\sigma(\Delta)$	1,60	0,54	0,57	$0,61 \\ 0,55$	0,66	1,85	0,28	0,72	0,32	

Tabelle A.35: Dissoziationsenergien De [kcal/mol] der Moleküle des HB6/04-Testsatzes für PBE, HF, (L)MP2, (L)CCSD, CCSD(T)

und die entsprechenden DFT/ $ab$ -initio-Hybridmethoden.	echenden	$\mathrm{DFT}/\mathit{ab\text{-}ini}$	tio-Hybridmetl	hoden.	and die entsprechenden DFT/ $ab$ -initio-Hybridmethoden.		,	(=)		
Komplex	PBE	$\mathrm{PBE}/\mathrm{HF}$	m PBE/MP2 $ m PBE/LMP2$	PBE/CCSD $PBE/LCCSD$	PBE/CCSD(T)	HF	MP2 $LMP2$	$\begin{array}{c} \text{CCSD} \\ \end{array}$	CCSD(T)	Ref.
$(\mathrm{NH_3})_2$	3,08	2,31	3,27	3,37	3,40	1,50	2,99	$2,74 \\ 2.62$	3,00	3,15
$(\mathrm{HF})_2$	4,62	4,40	4,94 $4,91$	$5,02 \\ 4,97$	5,02	3,59	$\begin{array}{c} 4,22 \\ 4,10 \end{array}$	$4,16\\4,04$	4,31	4,57
$(\mathrm{H}_2\mathrm{O})_2$	4,95	4,63	5,46 5,42	5,54 5,49	5,56	3,56	4,71	4,52 $4,40$	4,75	4,97
$(\mathrm{NH_3})_2$	6,82	5,94	6,99 $6,94$	7,09 7,02	7,12	4,28	6,23 6,08	5,83 5,66	6,18	6,41
$(\mathrm{HCONH}_2)_2$	14,05	12,90	16,33 $16,17$	16,34 $16,14$	16,47	9,95	14,14	13,36 $12,97$	14,30	14,94
$(\mathrm{HCOOH})_2$	16,10	15,79	$19,01 \\ 18,68$	18,95 $18,57$	19,06	11,99	15,27 $13,84$	14,44 $13,09$	15,35	16,15
MAA	0,25	0,70	0,97	1,02	1,07	2,55	0,44	0,86	0,38	
MA	-0,09	-0,70	0,97	$1,02 \\ 0.89$	1,07	$-2,\!55$	-0,44 $-0.82$	-0.86 - 1.23	-0.38	
MARA	0,03	0,10	$0,10 \\ 0,09$	$\begin{matrix} 0,11\\0,10\end{matrix}$	0,11	0,32	0,05 0,05	$0,10 \\ 0,14$	0,05	
$\sigma(\Delta)$	0,39	0,63	$0.93 \\ 0.82$	0,88	0.91	1,49	$0,29 \\ 0,73$	0,56	0,24	

Tabelle A.36: Dissoziationsenergien D<sub>e</sub> [kcal/mol] der Moleküle des WI8/06-Satzes für DF-PBE, DF-HF, DF-LMP2 und die entspre-

Komplex	DF-PBE	DF-PBE DF-PBE/DF-HF	DF-PBE/DF-LMP2	DF-HF	DF-LMP2	Ref.	$\Delta \text{ CCSD(T)}$
$(CH_A)_{\mathfrak{I}}$	0.12	-0.22	0.49	-0.35	0.45	0.492	0.02
$(\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4)_2$	0,38	-0,19	1.55	-0.78	1,37	1,582	-0.11
$\operatorname{Benzol} \cdot \operatorname{CH}_4$	0,12	-0.38	1,76	-1,06	1,71	1,814	$-0,\!36$
Benzoldimer (stack)	-1,68	-2,98	4,24	-5,12	4,53	4,958	-2,22
Pyrazindimer	-0.50	-1,51	6,04	-3,93	6,48	6,911	-2,48
Uracildimer (stack)	3,14	2,47	11,95	0,41	10,25	11,110	-1,27
$\operatorname{Indol}\cdot\operatorname{C}_{6}\operatorname{H}_{6}$ (stack)	-1,92	-3.67	96,9	-6,70	7.31	8,067	-2,90
Adenin · Thymin (stack)	1,89	0,75	14,71	-2,79	13,18	14,856	-2,70
MAA	6,03	6,94	0,47	8,76	0,56		
MA	-6,03	-6,94	-0.26	-8,76	-0.56		
MARA	0,96	1,22	0,02	1,55	0,00		
(\sum_{\text{t}})	4.24	4.59	0.58	5.74	0.50		

Tabelle A.37: Dissoziationsenergien D<sub>e</sub> [kcal/mol] der Moleküle des MI7/06-Satzes für DF-PBE, DF-HF, DF-LMP2 und die entspre-

chenden DFT/ $ab$ -initio-Hybridmethoden.	ridmethode	n.						) 4 24
Komplex	DF-PBE	DF-PBE/DF-HF	DF-PBE/DF-LMP2	DF-HF	DF-LMP2	Ref.	$\Delta \text{ CCSD(T)}$	
$\mathrm{C_2H_4}\cdot\mathrm{C_2H_2}$	1,25	0,79	1,76	0,52	1,60	1,664	-0,16	
$Benzol \cdot H_2O$	2,11	1,79	3,70	1,08	3,32	3,540	-0.33	
$\mathrm{Benzol}\cdot\mathrm{NH}_3$	1,01	0,61	2,66	-0,00	2,50	2,658	-0.37	
$Benzol \cdot HCN$	2,99	2,90	5,48	2,21	4,99	5,171	-0,70	
Benzoldimer (T-förmig)	0,29	-0.30	3,49	-1,31	3,14	3,629	-0.88	
$Indol \cdot Benzol (T-f\"{o}rmig)$	2,29	1,54	6,84	0,00	09,9	6,975	-1,30	
Phenoldimer	4,10	3,91	8,09	2,10	7,15	7,738	-0,71	
MAA	2,48	2,88	0,17	3,83	0,30			
MA	-2,48	-2,88	0,09	-3,83	-0,30			
MARA	0.54	0,00	0,04	0,87	0,07			
$\sigma(\Delta)$	1,37	1,46	0,18	1,91	0,18			

Tabelle A.38: Dissoziationsenergien De [kcal/mol] der Moleküle des HB7/06-Satzes für DF-PBE, DF-HF, DF-LMP2 und die entspre-

chenden DFT/ $ab$ -initio-Hybridmethoden.	ethoden.	7					•
Komplex	DF-PBE	DF-PBE/DF-HF	DF-PBE/DF-LMP2	DF-HF	DF-LMP2	Ref.	$\Delta \text{ CCSD(T)}$
$(\mathrm{NH_3})_2$	2,83	2,21	3,24	1,43	2,87	3,156	-0,03
$(\mathrm{H}_2\mathrm{O})_2$	4,96	4,67	5,46	3,62	4,60	4,956	-0.01
$(\mathrm{HCOOH})_2$	18,40	18,79	21,60	15,50	17,24	18,522	0,01
$(\mathrm{HCONH}_2)_2$	14,89	14,63	17,69	12,32	14,84	15,787	0,10
Uracildimer	18,84	18,61	22,82	16,54	19,20	20,367	0,04
2-Pyridoxin $\cdot$ 2-Aminopyridin	15,62	14,05	18,60	10,69	15,48	17,344	-0,66
${\rm Adenin}\cdot{\rm Thymin}$	14,70	13,42	18,12	10,34	15,21	16,516	-0.17
MAA	0,92	1,54	1,56	3,74	0,95		
MA	-0.92	-1,47	1,56	-3,74	-0.95		
MARA	0,06	0,13	0,10	0,31	0,07		
$\sigma(\Delta)$	0,72	1,24	26,0	1,88	0,42		

Tabellen Tabellen

## Anhang B

## Bedienung des Programms

Zuerst wird der Input für geschlossenschalige CCSD-Rechnung mit kurzreichweitigem PBE-Austausch vorgestellt:

```
***, H2O, PBE/CCSD(T)
mui=0.5 !Kopplungsparameter

r=0.9575; alpha=104.51 degree;
geometry={ang; o; h1,o,r; h2,o,r,h1,alpha;}
basis=vdz
!Langreichweitige Integrale
int; erf,mui;
!PBE/HF
{rks,exerfpbe,ecerfpbe; rangehybrid; save,2131.2;}
!PBE/CCSD(T)
{ccsd(t); orbit,2131.2; srxcdft,exerfpbe,ecerfpbe; dftden,2131.2;}
!Referenz
excpbecc_ref=-76.34210146;
```

Es folgt ein Input für geschlossenschalige CCSD-Rechnung mit exaktem kurzreichweitigem HF-Austausch:

```
***, H2O, PBE(c)/CCSD(T)
mui=0.5;
          !Kopplungsparameter
r=0.9575; alpha=104.51 degree;
geometry={ang; o; h1,o,r; h2,o,r,h1,alpha;}
basis=vdz;
!Volle Integrale
int;
!PBE(c)/HF
{rks,ecerfpbe; rangehybrid;mu,mui; save,2131.2;}
!Langreichweitige Integrale
int; erf,mui;
!PBE(c)/CCSD(T)
{ccsd(t); orbit,2131.2; srcdft,ecerfpbe; dftden,2131.2;}
!Referenz
ecpbecc_ref=-76.33373510;
```

Mit Hilfe des Funktionalnamens exerfpbe beziehungsweise ecerfpbe wird in den vorigen beiden Inputbeispielen das PBE-Austauschfunktional beziehungsweise das PBE-Korrelationsfunktional aufgerufen. Für LDA lauten die entsprechenden Namen exerf beziehungsweise ecerf, für TPSS exerftps beziehungsweise ecerftps.

Auch auf der *ab-initio-*Seite können Änderungen vorgenommen werden, indem das oben angeführte Schlüsselwort ccsd(t), mit dessen Hilfe eine DFT/CCSD(T)-Rechnung gestartet wird, durch andere Schlüsselworte ersetzt wird, zum Beispiel durch ci, mp2 und ccsd für kanonische Korrelationsmethoden, durch 1mp2, 1ccsd und 1ccsd(t) für lokale Korrelationsmethoden oder durch df-1mp2, df-1ccsd, df-1ccsd(t) und

df-rks für Dichtefitting. Bei Benutzung von lokalen Korrelationsmethoden darf das Abschalten der Symmetrie in der Geometriespezifikation nicht vergessen werden.

Mit Hilfe des Befehls gdirect können integraldirekte Methoden eingeschaltet werden.

Für offenschalige CCSD(T)-Rechnungen mit kurzreichweitigem DFT-Austausch kann folgender Input zum Einsatz kommen:

```
***, N, PBE/RCCSD(T)
mui=0.5 !Kopplungsparameter

geometry={n}
basis=vdz
!Langreichweitige Integrale
int; erf,mui;
!PBE/HF
{rks,exerfpbe,ecerfpbe; rangehybrid; wf,7,8,3; save,2131.2;}
!PBE/RCCSD(T)
{rccsd(t);orbital,2131.2; srxcdft,exerfpbe,ecerfpbe; dftden,2131.2;}
!Referenz
epberccsd=-54.52156574
```

Statt rccsd(t) kann man auch uccsd(t) verwenden. Die Dreifachanregungen kann man wie immer weglassen.

Möchte man Hybridrechnungen mit dem MRCC-Programm von Mihály Kállay durchführen, so kann dies mit Hilfe dieses Inputs geschehen (wobei man darauf achten muß, daß sich das mrcc-Verzeichnis unter dem Molpro-Hauptverzeichnis im Pfad befindet):

```
***, H2O, PBE/CCSDT
mui=0.5 !Kopplungsparameter
r=0.9575; alpha=104.51 degree;
geometry={ang; o; h1,o,r; h2,o,r,h1,alpha;}
basis=vdz
!Langreichweitige Integrale
int; erf,mui;
!PBE/HF
{rks,exerfpbe,ecerfpbe; rangehybrid; save,2131.2;}
!PBE/CCSDT
mrcc,method=ccsdt; srxcdft,exerfpbe,ecerfpbe;
!Referenz
excpbecc_ref=-76.34210655;
```

## Literaturverzeichnis

- [ÁGST05] ÁNGYÁN, J. G.; GERBER, I. C.; SAVIN, A.; TOULOUSE, J.: van der Waals forces in density functional theory: Perturbational long-range electron-interaction corrections. In: *Phys. Rev. A* 72 (2005), S. 012510
- [AKW07] ADLER, T. B.; KNIZIA, G.; WERNER, H.-J.: A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation. In: *J. Chem. Phys.* 127 (2007), S. 221106
- [Aue74] AUERBACH, D. J.: High resolution differential cross sections and intermolecular potentials I: Li-Kr and Li-Xe. In: *J. Chem. Phys.* 60 (1974), S. 4116–4122
- [BB70] BOYS, S. F.; BERNARDI, F.: The calculation of small molecular interactions by the differences of seperate total energies. Some procedures with reduced errors. In: *Mol. Phys.* 19 (1970), S. 553–566
- [Bec93a] Becke, A. D.: A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 1372–1377
- [Bec93b] Becke, A. D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 5648–5652
- [BER73] BAERENDS, E. J.; ELLIS, D. E.; Ros, P.: Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations I. The computational procedure. In: *Chem. Phys.* 2 (1973), S. 41–51
- [BKZ91] BRÜHL, R.; KAPETANAKIS, J.; ZIMMERMANN, D.: Determination of the Na-Kr interaction potential in the X $\Sigma$  and A $\Pi$  state by laser spectroscopy. In: *J. Chem. Phys.* 94 (1991), S. 5865–5874
- [BM01] BERNATH, P. F.; MCLEOD, S.: DiRef, A Database of References Associated with the Spectra of Diatomic Molecules. In: *J. Mol. Spectrosc.* 207 (2001), S. 287

- [Boy66] Boys, S. F.: Localized Orbitals and Localized Adjustment Functions. In: Löwdin, P. O. (Hrsg.): Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State. New York: Academic Press, 1966, S. 253–262
- [BP68] Buck, U.; Pauly, H.: Interferenzen bei atomaren Stoßprozessen und ihre Interpretation durch ein modifiziertes Lennard-Jones-Potential. In: Zeit. f. Phys. 208 (1968), S. 390–417
- [BP93] BOUGHTON, J. W.; PULAY, P.: Comparison of the Boys and Pipek-Mezey Localizations in the Local Correlation Approach and Automatic Virtual Basis Selection. In: *J. Comput. Chem.* 14 (1993), S. 736–740
- [BZ96] BOKELMANN, F.; ZIMMERMANN, D.: Determination of the K-Kr interaction potential in the X $\Sigma$  and A $\Pi$  state from laser spectroscopic data. In: J. Chem. Phys. 104 (1996), S. 923–934
- [BZB92] BAUMANN, P.; ZIMMERMANN, D.; BRÜHL, R.: Laser spectroscopic investigation of the van der Waals molecule NaXe. In: *J. Mol. Spectrosc.* 155 (1992), S. 277–297
- [CA80] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J.: Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. In: *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), S. 566–569
- [Con30] Condon, E. U.: The Theory of Complex Spectra. In: *Phys. Rev.* 36 (1930), S. 1121–1133
- [CRRP97] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A.: Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation. In: *J. Chem. Phys.* 106 (1997), S. 1063–1079
- [CRTP91] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.: Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds. In: *J. Chem. Phys.* 94 (1991), S. 7221–7230
- [DCS79] Dunlap, B. I.; Connolly, J. W. D.; Sabin, J. R.: On first-row diatomic molecules and local density models. In: *J. Chem. Phys.* 71 (1979), S. 4993–4999
- [Dem03] Demtröder, W.: Molekülphysik. Oldenbourg, 2003

- [Dir30] DIRAC, P. A. M.: Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In: *Proc. Camb. Philos. Soc.* 26 (1930), S. 376–385
- [DPW01] Dunning, Jr., T. H.; Peterson, K. A.; Wilson, A. K.: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), S. 9244–9253
- [Dun89] Dunning, Jr., T. H.: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. In: *J. Chem. Phys.* 90 (1989), S. 1007–1023
- [ER63] EDMISTON, C.; RUEDENBERG, K.: Localized Atomic and Molecular Orbitals. In: *Rev. Mod. Phys.* 35 (1963), S. 457–464
- [FBL<sup>+</sup>02] Faassen, M. van; Boeij, P. L.; Leeuwen, R. van; Berger, J. A.; Snijders, J. G.: Ultranonlocality in Time-Dependent Current-Density-Functional Theory: Application to Conjugated Polymers. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 186401
- [Fer27] FERMI, E.: Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. In: *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6 (1927), S. 602–607
- [FFK93] FEYEREISEN, M.; FITZGERALD, G.; KOMORNICKI, A.: Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations. In: *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993), S. 359–363
- [FRDS05] FIGGEN, D.; RAUHUT, G.; DOLG, M.; STOLL, H.: Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration Dirac-Hartree-Fock data. In: *Chem. Phys.* 311 (2005), S. 227–244
- [FTJ07] FROMAGER, E.; TOULOUSE, J.; JENSEN, H. J. A.: On the universatility of the long-/short-range separation in multiconfigurational density-functional theory. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 074111
- [GÁ05] GERBER, I. C.; ÁNGYÁN, J. G.: Hybrid functional with with separated range. In: *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005), S. 100–105
- [GÁ07] GERBER, I. C.; ÁNGYÁN, J. G.: London dispersion forces by rangeseparated hybrid density functional with second order perturbational cor-

- rections (RSH+MP2): the case of rare gas complexes. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 044103
- [GAP96] GILL, P. M. W.; ADAMSON, R. D.; POPLE, J. A.: Coulomb-attenuated exchange energy density functionals. In: Mol. Phys. 88 (1996), S. 1005– 1009
- [GLM<sup>+</sup>08] Goll, E.; Leininger, T.; Manby, F. R.; Mitrushchenkov, A.; Werner, H.-J.; Stoll, H.: Local and density fitting approximations within the short-range/longrange hybrid scheme: application to large non-bonded complexes. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2008), S. 3353–3357
- [Goo02] GOODSON, D. Z.: Extrapolating the coupled-cluster sequence toward the full configuration-interaction limit. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), S. 6948–6956
- [GSTS07] GOLL, E.; STOLL, H.; THIERFELDER, C.; SCHWERDTFEGER, P.: Improved dipole moments by combining short-range gradient-corrected density-functional theory with long-range wave-function methods. In: *Phys. Rev. A* 76 (2007), S. 032507
- [GWS05] Goll, E.; Werner, H.-J.; Stoll, H.: A short-range gradient-corrected density functional in long-range coupled-cluster calculations for rare gas dimers. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005), S. 3917–3923
- [GWS+06] GOLL, E.; WERNER, H.-J.; STOLL, H.; LEININGER, T.; GORI-GIORGI, P.; SAVIN, A.: A short-range gradient-corrected spin density functional in combination with long-range coupled-cluster methods: Application to alkali-metal rare-gas dimers. In: Chem. Phys. 329 (2006), S. 276–282
- [GWS08] Goll, E.; Werner, H.-J.; Stoll, H.: Short-range density functionals in combination with local long-range ab initio methods: Application to non-bonded complexes. In: *Chem. Phys.* 346 (2008), S. 257–265
- [HJO00] HELGAKER, T.; JØRGENSEN, P.; OLSEN, J.: Molecular Electronic-Structure Theory. Wiley, 2000
- [HK64] HOHENBERG, P.; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), S. B864–B871

- [HKKN97] HELGAKER, T.; KLOPPER, W.; KOCH, H.; NOGA, J.: Basis-set convergence of correlated calculations on water. In: *J. Chem. Phys.* 106 (1997), S. 9639–9646
- [HMF92] HARRIS, F. E.; MONKHORST, H. J.; FREEMAN, D. L.: Algebraic and Diagrammatic Methods in Many-Fermion Theory. Oxford University Press, 1992
- [HN83] HOEFT, J.; NAIR, K. P. R.: Stark effect measurements in high temperature molecules: Hyperfine structure and stark effect in the rotational spectrum of the silver iodide molecule. In: *J. Mol. Struct.* 97 (1983), S. 347–350
- [HPW06] HILL, J. G.; PLATTS, J. A.; WERNER, H.-J.: Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), S. 4072–4078
- [HS04] HEYD, J.; Scuseria, G. E.: Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), S. 7274–7280
- [HSE03] HEYD, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M.: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), S. 8207–8215
- [HW96] HAMPEL, C.; WERNER, H.-J.: Local treatment of electron correlation in coupled cluster theory. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), S. 6286–6297
- [Hyl29] HYLLERAAS, E. A.: Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. In: Zeit. f. Phys. 54 (1929), S. 347–366
- [JŠČH06] JUREČKA, P.; ŠPOHNER, J.; ČERNÝ, J.; HOBZA, P.: Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs. In: Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006), S. 1985–1993
- [KB92] Kucharski, S. A.; Bartlett, R. J.: The coupled-cluster single, double, triple, and quadruple excitation method. In: *J. Chem. Phys.* 97 (1992), S. 4282–4288

- [KDH92] Kendall, R. A.; Dunning, Jr., T. H.; Harrison, R. J.: Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. In: *J. Chem. Phys.* 96 (1992), S. 6796–6806
- [KF97] KENDALL, R. A.; FRÜCHTL, H. A.: The impact of the resolution of the identity approximate integral method on modern ab initio algorithm development. In: *Theor. Chem. Acc.* 97 (1997), S. 158–163
- [KK91] KUTZELNIGG, W.; KLOPPER, W.: Wave functions with terms linear in the interelectronic coordinates to take care of the correlation cusp. I. General theory. In: *J. Chem. Phys.* 94 (1991), S. 1985–2001
- [KRMR06] KARTON, A.; RABINOVICH, E.; MARTIN, J. M. L.; RUSCIC, B.: W4 theory for computational thermochemistry: In pursuit of confident sub-kJ/mol predictions. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), S. 144108
- [KS65] Kohn, W.; Sham, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), S. A1133–A1138
- [KS02] KLOPPER, W.; SAMSON, C. M.: Explicitly correlated second-order Møller-Plesset methods with auxiliary basis sets. In: J. Chem. Phys. 116 (2002), S. 6397–6410
- [KT89] KLEINMAN, L.; TAMURA, T.: Ma-Brueckner correlation energy. In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), S. 4191–4193
- [Kut85] Kutzelnigg, W.:  $r_{12}$ -Dependent terms in the wave function as closed sums of partial wave amplitudes for large l. In: *Theor. Chem. Acc.* 68 (1985), S. 445–469
- [LABM+80] LAPATOVICH, W. P.; AHMAD-BITAR, R.; MOSKOWITZ, P. E.; REN-HORN, I.; GOTTSCHO, R. A.; PRITCHARD, D. E.: Laser spectroscopy of the diatomic van der Waals molecule NaNe. In: *J. Chem. Phys.* 73 (1980), S. 5419–5424
- [LB00] Lenthe, E. van; Baerends, E. J.: Density functional calculations of nuclear quadrupole coupling constants in the zero-order regular approximation for relativistic effects. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), S. 8279–8292
- [Lev79] Levy, M.: Universal Variational Functionals of Electron-Densities, 1st-Order Density-Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the

- V-Representability Problem. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76 (1979), S. 6062–6065
- [Lev91] Levy, M.: Density-functional exchange correlation through coordinate scaling in adiabatic connection and correlation hole. In: *Phys. Rev. A* 43 (1991), S. 4637–4646
- [Lie85] Lieb, E. H.: Density functionals for coulomb systems. In: Dreizler,
   R. (Hrsg.); Providencia, J. da (Hrsg.): Density Functional Methods
   in Physics. New York: Plenum, 1985, S. 31–80
- [LO81] LIEB, E. H.; OXFORD, S.: Improved lower bound on the indirect Coulomb energy. In: *Int. J. Quantum Chem.* 19 (1981), S. 427–439
- [LSMS05] Lim, I. S.; Schwerdtfeger, P.; Metz, B.; Stoll, H.: All-electron and relativistic pseudopotential studies for the group 1 element polarizabilities from K to element 119. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), S. 104103
- [LSWS97] Leininger, T.; Stoll, H.; Werner, H.-J.; Savin, A.: Combining long-range configuration interaction with short-range density functionals. In: *Chem. Phys. Lett.* 275 (1997), S. 151–160
- [MB68] MA, S.-K.; BRUECKNER, K. A.: Correlation Energy of an Electron Gas with a Slowly Varying High Density. In: *Phys. Rev.* 165 (1968), S. 18–31
- [MP34] MOLLER, C.; PLESSET, M. S.: Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. In: *Phys. Rev.* 46 (1934), S. 618–622
- [MW07] MATA, R. A.; WERNER, H.-J.: Local correlation methods with a natural localized molecular orbital basis. In: *Mol. Phys.* 105 (2007), S. 2753–2761
- [MW08] MARCHETTI, O.; WERNER, H.-J.: Accurate calculations of intermolecular interaction energies using explicitly correlated wave functions. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008), S. 3400–3409
- [NB87] Noga, J.; Bartlett, R. J.: The full CCSDT model for molecular electronic structure. In: *J. Chem. Phys.* 86 (1987), S. 7041–7050
- [NB88] NOGA, J.; BARTLETT, R. J.: Erratum: The full CCSDT model for molecular electronic structure [J. Chem. Phys. 86, 7041 (1987)]. In: J. Chem. Phys. 89 (1988), S. 3401–3401

- [NH84] NAIR, K. P. R.; HOEFT, J.: Hyperfine structure and Stark effect in the rotational spectrum of diatomic AgI in its electronic ground state. In: Phys. Rev. A 29 (1984), S. 1889–1894
- [OW92] OGILVIE, J. F.; WANG, F. J. H.: Potential-energy functions of diatomic molecules of the noble gases I. Like nuclear species. In: *J. Mol. Struct.* 273 (1992), S. 277–290
- [OW93] OGILVIE, J. F.; WANG, F. J. H.: Potential-energy functions of diatomic molecules of the noble gases II. Unlike nuclear species. In: *J. Mol. Struct.* 291 (1993), S. 313–322
- [PB82] Purvis, G. D.; Bartlett, R. J.: A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. In: *J. Chem. Phys.* 76 (1982), S. 1910–1918
- [PBE96] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 3865–3868
- [PFG<sup>+</sup>03] Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M.: Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16-18 elements. In: J. Chem. Phys. 119 (2003), S. 11113–11123
- [PKZB99] PERDEW, J. P.; KURTH, S.; ZUPAN, A.; BLAHA, P.: Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), S. 2544–2547
- [PM89] PIPEK, J.; MEZEY, P. G.: A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. In: *J. Chem. Phys.* 90 (1989), S. 4916–4926
- [PMGGB06] PAZIANI, S.; MORONI, S.; GORI-GIORGI, P.; BACHELET, G. B.: Local-spin-density functional for multideterminant density functional theory. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), S. 155111
- [PP05] Peterson, K. A.; Puzzarini, C.: Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent ba-

- sis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. In: *Theor. Chem. Acc.* 114 (2005), S. 283–296
- [PRT<sup>+</sup>05] PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; TAO, J.; STAROVEROV, V. N.; SCU-SERIA, G. E.; CSONKA, G. I.: Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. In: *J. Chem. Phys.* 123 (2005), S. 062201
- [PS01] Perdew, J.; Schmidt, K.: Jacob's Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy. In: Doren, V. V. (Hrsg.); Alsenoy, C. V. (Hrsg.); Geerlings, P. (Hrsg.): Density Functional Theory and Its Application to Materials. Melville, New York: American Institute of Physics, 2001, S. 1–20
- [PSLS02] POLLET, R.; SAVIN, A.; LEININGER, T.; STOLL, H.: Combining multideterminantal wave functions with density functionals to handle near-degeneracy in atoms and molecules. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), S. 1250–1258
- [Pul83] Pulay, P.: Localizability of Dynamic Electron Correlation. In: Chem. Phys. Lett. 100 (1983), S. 151–154
- [PW92] Perdew, J. P.; Wang, Y.: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 13244–13249
- [RTPHG89] RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M.: A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. In: Chem. Phys. Lett. 157 (1989), S. 479–483
- [RW85] REED, A. E.; WEINHOLD, F.: Natural localized molecular orbitals. In: J. Chem. Phys. 83 (1985), S. 1736–1740
- [RWW85] Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F.: Natural population analysis. In: *J. Chem. Phys.* 83 (1985), S. 735–746
- [Sav96] Savin, A.: On degeneracy, near-degeneracy and density functional theory. In: Seminario, J. M. (Hrsg.): Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory. Amsterdam: Elsevier, 1996, S. 327–357

- [SDCF94] STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J.: Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. In: J. Phys. Chem. 98 (1994), S. 11623–11627
- [SF95] SAVIN, A.; FLAD, H.-J.: Density functionals for the Yukawa electronelectron interaction. In: *Int. J. Quantum Chem.* 56 (1995), S. 327–332
- [SHW99] SCHÜTZ, M.; HETZER, G.; WERNER, H.-J.: Low-order scaling local electron correlation methods. I. Linear scaling local MP2. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), S. 5691–5705
- [Sla29] SLATER, J. C.: The Theory of Complex Spectra. In: *Phys. Rev.* 34 (1929), S. 1293–1322
- [SO96] SZABO, A.; OSTLUND, N. S.: *Modern Quantum Chemistry*. 1. Mineola, New York: Dover Publications, 1996
- [SP87] SAEBØ, S.; PULAY, P.: Fourth-order Møller-Plesset perturbation theory in the local correlation treatment. I. Method. In: J. Chem. Phys. 86 (1987), S. 914–922
- [SP88] SAEBØ, S.; PULAY, P.: The local correlation treatment. II. Implementation and tests. In: *J. Chem. Phys.* 88 (1988), S. 1884–1890
- [SPL99] Schwerdtfeger, P.; Pernpointer, M.; Laerdahl, J. K.: The accuracy of current density functionals for the calculation of electric field gradients: A comparison with ab initio methods for HCl and CuCl. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), S. 3357–3364
- [SRW98] SCHÜTZ, M.; RAUHUT, G.; WERNER, H.-J.: Local Treatment of Electron Correlation in Molecular Clusters: Structures and Stabilities of  $(H_2O)_n$ , n=2-4. In: J. Phys. Chem. A 102 (1998), S. 5997–6003
- [SS85] Stoll, H.; Savin, A.: Density functionals for correlation energies of atoms and molecules. In: Dreizler, R. (Hrsg.); Providencia, J. da (Hrsg.): Density Functional Methods in Physics. New York: Plenum, 1985, S. 177–207
- [STP93] SAEBØ, S.; TONG, W.; PULAY, P.: Efficient elimination of basis set superposition errors by the local correlation method: Accurate ab initio studies of the water dimer. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 2170–2175

- [SW01] SCHÜTZ, M.; WERNER, H.-J.: Low-order scaling local electron correlation methods. IV. Linear scaling local coupled-cluster (LCCSD). In: J. Chem. Phys. 114 (2001), S. 661–681
- [SZ03] SCHWARZHANS, D.; ZIMMERMANN, D.: High resolution laser spectroscopy of NaAr: Improved interaction potential for the X  $^2\Sigma^+$  ground state. In: Eur. Phys. J. D 22 (2003), S. 193–198
- [TCS04] TOULOUSE, J.; COLONNA, F.; SAVIN, A.: Long-range-short-range separation of the electron-electron interaction in density-functional theory. In: *Phys. Rev. A* 70 (2004), S. 062505
- [TCS05] Toulouse, J.; Colonna, F.; Savin, A.: Short-range exchange and correlation energy density functionals: Beyond the local-density approximation. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), S. 014110
- [Tel62] Teller, E.: On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory. In: Rev. Mod. Phys. 34 (1962), S. 627–631
- [Tho27] Thomas, L. H.: The calculation of atomic fields. In: *Proc. Camb. Philos. Soc.* 23 (1927), S. 542–548
- [TPSS03] TAO, J.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E.: Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), S. 146401
- [TSF04] TOULOUSE, J.; SAVIN, A.; FLAD, H.-J.: Short-Range Exchange-Correlation Energy of a Uniform Electron Gas with Modified Electron-Electron Interaction. In: *Int. J. Quantum Chem.* 100 (2004), S. 1047–1056
- [TTY+04] TAWADA, Y.; TSUNEDA, T.; YANAGISAWA, S.; YANAI, T.; HIRAO,
   K.: A long-range-corrected time-dependent density functional theory.
   In: J. Chem. Phys. 120 (2004), S. 8425–8433
- [VHKS06] VYDROV, O. A.; HEYD, J.; KRUKAU, A. V.; SCUSERIA, G. E.: Importance of short-range versus long-range Hartree-Fock exchange for the performance of hybrid density functionals. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), S. 074106

- [VS06] VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E.: Assessment of a long-range corrected hybrid functional. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), S. 234109
- [VWN80] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M.: Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. In: Can. J. Phys. 58 (1980), S. 1200–1211
- [WAM07] WERNER, H.-J.; ADLER, T. B.; MANBY, F. R.: General orbital invariant MP2-F12 theory. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 164102
- [WD93] WOON, D.; DUNNING, JR., T. H.: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. In: J. Chem. Phys. 98 (1993), S. 1358–1371
- [WD94] WOON, D.; DUNNING, JR., T. H.: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), S. 2975–2988
- [Wei02] WEIGEND, F.: A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimised auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), S. 4285–4291
- [Whi73] WHITTEN, J. L.: Coulombic potential energy integrals and approximations. In: *J. Chem. Phys.* 58 (1973), S. 4496–4501
- [Wic50] Wick, G. C.: The Evaluation of the Collision Matrix. In: *Phys. Rev.* 80 (1950), S. 268–272
- [WK08] WERNER, H.-J.; KNOWLES, P. J. MOLPRO (version 2006.4) is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner, P. J. Knowles, R.Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushchenkov, 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 and T. Thorsteinsson. 2008
- [WKH02] WEIGEND, F.; KÖHN, A.; HÄTTIG, C.: Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations. In: J. Chem. Phys. 116 (2002), S. 3175–3183

- [WPD08] WOON, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, Jr., T. H.: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VII. Valence and core-valence basis sets for Li, Na, Be, and Mg. 2008. in preparation
- [YTH04] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C.: A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). In: *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004), S. 51–57
- [ZT05] Zhao, Y.; Truhlar, D. G.: Benchmark Databases for Nonbonded Interactions and Their Use To Test Density Functional Theory. In: J. Chem. Theor. Comp. 1 (2005), S. 415–432