

Analytische Gradienten für die MP2-R12-Methode

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

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

angenommene

Dissertation

von

Diplom-Chemikerin

Elena Kordel

aus Stuttgart

Dekan:	Prof. Dr. H. Puchta
1. Gutachter:	Prof. Dr. W. Klopper
2. Gutachter:	Prof. Dr. R. Ahlrichs
Tag der mündlichen Prüfung:	25. April 2007



Für Mattias und Sophie.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Elektronenkorrelation	3
2.1	Fermi-Korrelation	3
2.2	Coulomb-Korrelation	4
2.2.1	Dynamische Korrelation	4
2.2.2	Statische Korrelation	6
2.3	Einführung in die R12-Theorie	7
2.3.1	Der lineare R12-Ansatz	9
2.3.2	Die MP2-R12-Methode	11
2.3.3	Die MP2-R12-Energie	13
2.3.4	Die MP2-R12-Wellenfunktion	13
2.3.5	Der R12-Beitrag zum MP2-R12-Hylleraas-Funktional	14
2.3.6	Die Standardnäherungen	16
3	Analytische Gradienten	23
3.1	Der R12-Beitrag zur MP2-R12-Energie bei Verschiebung der Kerne	23
3.1.1	Die Wahl der Basis	23
3.1.2	Der Hamilton-Operator in der neuen Basis	24
3.1.3	Die Matrixelemente der R12-Theorie in der neuen Basis	24
3.1.4	Der R12-Beitrag zum MP2-R12-Hylleraas-Funktional in geometrie-unabhängiger Form	25
3.2	Ableitungen der MP2-R12-Energie	26
3.2.1	Das Lagrangefunktional	26
3.2.2	Gradient	28
3.2.3	Antwortgleichungen	29
3.3	Rechnerische Details	30
3.3.1	Ableitung der Ein-Elektronen-Beiträge	30
3.3.2	Reorthonormierungsterm	33
3.3.3	Ableitung der Zweielektronen-Beiträge	36
4	Rechnerischer Aufwand	41
4.1	Eigenschaften erster Ordnung	41
4.2	Gradienten	44

5	Anwendungen	47
5.1	Eigenschaften erster Ordnung	47
5.1.1	Die Berechnung einiger Eigenschaften erster Ordnung	47
5.1.2	Basissatzstudien anhand von BH und HF	49
5.2	Das Wasserdimer	51
5.2.1	Einzelheiten zu den Rechnungen	52
5.2.2	Diskussion der Ergebnisse	52
6	Zusammenfassung und Ausblick	61
A	Abkürzungen	63
B	Tabellen zu Kapitel 5	65

1 Einleitung

Hauptanliegen der Theoretischen Chemie ist es, die elektronische Struktur chemischer Systeme zu beschreiben. Dabei kann mit vergleichsweise einfachen Mitteln viel erreicht werden. Berechnet man zum Beispiel die Energie eines Moleküls unter Verwendung einer Hartree-Fock-Wellenfunktion, so erhält man in einer ausreichend großen Basis $\sim 99\%$ der Gesamtenergie. Die verbleibenden $\sim 1\%$ sind jedoch häufig essentiell, um chemische Zusammenhänge sinnvoll beschreiben zu können. Die Differenz zwischen der Hartree-Fock-Energie und der exakten Energie wird auch als Korrelationsenergie bezeichnet [1]. Ihre physikalische Bedeutung resultiert daraus, dass die Bewegung der Elektronen nicht unabhängig voneinander erfolgt, sie ist korreliert. Verwendet man eine durch eine Linearkombination von Slaterdeterminanten erweiterte Hartree-Fock-Wellenfunktion, so ist es möglich, Elektronenkorrelation zu beschreiben. Dieses Prinzip der Entwicklung der Wellenfunktion in Slaterdeterminanten wird bei sogenannten Korrelationsmethoden angewandt. Werden alle möglichen Determinanten berücksichtigt, so handelt es sich um sogenannte vollständige Konfigurationswechselwirkung (FCI)-Methoden, mit deren Hilfe die innerhalb eines Basissatzes exakte Energie berechnet werden kann. Bei weniger aufwändigen Korrelationsverfahren, wie Coupled Cluster [2] oder Møller-Plesset-Störungstheorie [3], wird die Entwicklung in Determinanten bzw. in Störfunktionen nach wenigen Termen abgebrochen. Trotz dieser Näherung wird dabei ein Großteil der Korrelationsenergie erfasst. Die Energien, die mit diesen Methoden berechnet werden, konvergieren jedoch nur sehr langsam mit der Größe der Basis zu dem Wert, der in einer unendlich großen Basis erreicht werden würde. Allgemein wird dieses Konvergenzverhalten mit $(l+1)^{-3}$ angegeben, wobei mit l die maximale Drehimpulsquantenzahl des Basissatzes bezeichnet wird. Die langsame Konvergenz erklärt sich dadurch, dass die verwendete Wellenfunktion die Umgebung des Punktes, an dem zwei Elektronen aufeinander treffen, nicht ausreichend beschreibt. Sogenannte explizit korrelierte Verfahren geben das Verhalten der Wellenfunktion in dieser Umgebung richtig wieder. Diese Verfahren gehen auf Hylleraas zurück, der sie 1929 für das Heliumatom einführte [4]. 1985 wurden sie von Kutzelnigg aufgegriffen [5] und von Kutzelnigg und Klopper [6] 1987 durch die Einführung der MP2-R12-Methode für ein breiteres Spektrum von Systemen routinemäßig anwendbar gemacht. Seitdem hat sich dieses Gebiet rasch weiterentwickelt, wobei neue Ansätze, Korrelationsfaktoren und Methoden zur genäherten Berechnung der Zweielektronenintegrale entwickelt wurden [7–12]. Dabei lag das Hauptaugenmerk all dieser Arbeiten auf der Beschreibung der Grundzustandsenergie bei einer bestimmten Kerngeometrie. Für viele Systeme ist jedoch nicht nur die Bestimmung der Grundzustandsenergie, sondern auch das Auffinden stationärer Punkte auf der Potentialhyperfläche, wie etwa lokaler oder globaler Minima, von Bedeutung.

Daneben ist die Berechnung vieler weiterer molekularer Eigenschaften erster Ordnung, wie etwa des Dipolmomentes oder des Quadrupolmomentes von Interesse. Stationäre Punkte auf der Potentialhyperfläche eines Systems werden üblicherweise im Zuge einer Geometrieoptimierung bestimmt. Hierbei ist die Berechnung eines analytischen Gradienten von Vorteil, da diese im Vergleich zur Berechnung des numerischen Gradienten schneller und genauer ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die für den analytischen Gradienten für die MP2-R12/A-Methode benötigten Formeln zu entwickeln und deren Implementierung zu beschreiben. Im Zuge dessen wird auch als ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Entwicklung und Implementierung der Formeln zur Berechnung der Eigenschaften erster Ordnung behandelt, wobei hier nicht nur Näherung A, sondern auch die Näherungen A' und B einbezogen werden. Test für die Anwendung des MP2-R12-Gradienten ist die Geometrieoptimierung einiger ausgewählter Konformere des Wasserdimers und damit das Auffinden von stationären Punkten auf der Potentialhyperfläche des Wasserdimers. Für ein schwach wechselwirkendes System wie das Wasserdimer ist es dabei wichtig, dass die verwendete Basis nahezu vollständig ist, da sonst der Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE), der von der besseren Beschreibung der einzelnen Fragmente in der Basis des Gesamtsystems verglichen mit der Beschreibung in der jeweiligen Basis der einzelnen Fragmente herrührt, sowie der Fehler, der auf die Unvollständigkeit der Basis zurückzuführen ist (BSIE), eine bedeutende Rolle spielen und so zu einer unvollständigen Charakterisierung des Systems führen können. Hier sollte die MP2-R12-Methode eine deutliche Verbesserung der Beschreibung sowohl der Dissoziationsenergie als auch der Geometrien insbesondere im Vergleich zur MP2-Methode herbeiführen.

Test für die Anwendung der MP2-R12-Methode zur Berechnung der Eigenschaften erster Ordnung ist die Berechnung einer Auswahl derselben in verschiedenen Basissätzen für einen Testsatz von Molekülen. Dabei wird erwartet, dass sich die Basissatzkonvergenz im Vergleich zur MP2-Methode verbessert und somit das Basissatzlimit schon für kleinere Basissätze erreicht werden kann.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Kapitel 2 gibt eine Einführung in das Konzept der Elektronenkorrelation und darauf folgend einer Einführung in die R12-Theorie, wobei hier der Schwerpunkt auf der Beschreibung der Charakteristika der MP2-R12-Theorie liegt. Es folgt in Kapitel 3 eine Herleitung der Formeln im Zusammenhang mit dem MP2-R12/A-Gradienten. In Kapitel 4 wird schließlich auf den mit der Berechnung des Gradienten verbundenen Rechenaufwand eingegangen. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen sowie der Berechnung einiger ausgewählter Eigenschaften erster Ordnung unter Verwendung der MP2-R12-Methode vorgestellt, bevor diese Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem damit verbundenen Ausblick in Kapitel 6 schließt.

2 Elektronenkorrelation

Ziel der sogenannten R12-Methoden ist eine gegenüber konventionellen Korrelationsverfahren wie Coupled-Cluster oder MP2 verbesserte Beschreibung der Elektronenkorrelation. Die Grundlagen dieses Konzepts werden deswegen zu Beginn dieser Arbeit erläutert. Zunächst einmal wird der Begriff der Fermi-Korrelation eingeführt, es folgt ein Absatz über die Coulomb-Korrelation, worauf sich dann eine Einführung in die R12-Theorie anschließt.

2.1 Fermi-Korrelation

Um den Begriff der Fermi-Korrelation zu verstehen, seien zunächst einmal Elektronen als voneinander unabhängige Teilchen am Beispiel von Helium betrachtet. Die Wellenfunktion ergibt sich dann als Hartree-Produkt

$$\psi = \phi_a(\mathbf{r}_1)\sigma_a(1)\phi_b(\mathbf{r}_2)\sigma_b(2), \quad (2.1)$$

wobei $\phi_a(\mathbf{r}_1)$ bzw. $\phi_b(\mathbf{r}_2)$ für den räumlichen Anteil der Wellenfunktion stehen, während $\sigma_a(1)$ bzw. $\sigma_b(2)$ den Spin-Anteil der Wellenfunktion bezeichnen. Die Wahrscheinlichkeit, Elektron 1 mit Spin σ_a bei \mathbf{r}_1 und gleichzeitig Elektron 2 mit Spin σ_b bei \mathbf{r}_2 zu finden, ist gleich

$$\phi_a^2(\mathbf{r}_1)\phi_b^2(\mathbf{r}_2), \quad (2.2)$$

das heißt, die beiden Elektronen sind unabhängig voneinander oder auch nicht korreliert. Das Hartree-Produkt impliziert weiterhin, dass sich die beiden Elektronen unterscheiden lassen, was bei quantenmechanischen Teilchen generell nicht möglich ist. Elektronen gehorchen stattdessen der Fermi-Statistik, sind also Fermionen. Vertauscht man die Koordinaten zweier Elektronen, so ändern sich deren beobachtbare Eigenschaften nicht, da diese immer vom Quadrat der Wellenfunktion abhängen. Für Fermionen gilt, dass die Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen sein muss, das heißt

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \quad (2.3)$$

Wellenfunktionen, die dieser Bedingung gehorchen, weisen eine Wahrscheinlichkeitsdichte auf, bei der die Bewegung von Elektron 1 von der Bewegung von Elektron 2 abhängt, das heißt die Elektronen sind korreliert. Diese Korrelation wird Fermi-Korrelation genannt,

sie hat nichts mit der Coulombwechselwirkung zu tun und ergibt sich allein aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion und damit aus der Quantennatur der Elektronen. Sie wird schon auf dem Niveau von Hartree-Fock vollständig berücksichtigt.

2.2 Coulomb-Korrelation

Da die Elektronen geladen sind, stoßen sie sich durch die Coulombwechselwirkung ab. Die Bewegung des einen Elektrons hängt dabei vom momentanen Aufenthaltsort des anderen Elektrons ab und vice versa. In der Hartree-Fock Näherung wird Letzterem nicht Rechnung getragen, in ihr bewegt sich jedes Elektron in dem gemittelten Feld, welches durch das andere Elektron erzeugt wird. So wird beispielsweise in der Hartree-Fock-Näherung die Wahrscheinlichkeit überschätzt, dass sich zwei Elektronen nahe beieinander befinden. Das sogenannte "Coulombloch" existiert nur für korrelierte Methoden und ist in der Hartree-Fock-Näherung nicht vorhanden. Es ist in Abbildung 2.1 dargestellt [13]. Dennoch ist die Beschreibung auf HF-Niveau im Großen und Ganzen richtig und unterscheidet sich von der exakten Beschreibung nicht grundlegend. Um die Coulomb-Korrelation besser beschreiben zu können, verwendet man in den genaueren, sogenannten Konfigurationswechselwirkungs-(CI)-Methoden antisymmetrisierte Linearkombinationen von Produkten von Orbitalen.

Man kann die Coulomb-Korrelation in lang- und kurzreichweitige dynamische Korrelation einerseits und statische Korrelation andererseits unterteilen. Diese Arten von Korrelation lassen sich nicht scharf voneinander abgrenzen und unterscheiden sich physikalisch nicht voneinander.

2.2.1 Dynamische Korrelation

Die dynamische Korrelation bezeichnet die instantane Reaktion eines Elektrons auf die Bewegung eines anderen Elektrons aufgrund ihrer wechselseitigen Abstoßung. Am besten wird sie durch CI-Methoden beschrieben. Es ist sinnvoll, sie nach der Reichweite ihrer Effekte zu unterteilen in langreichweitige dynamische Korrelation und kurzreichweitige dynamische Korrelation.

Langreichweitige dynamische Korrelation kommt durch Wechselwirkung von bindenden und nicht- bzw. antibindenden Zuständen zustande. Ein Beispiel dafür ist das H_2 -Molekül, dessen Energie durch die Besetzung höher liegender Zustände gesenkt wird, da so die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Elektronen nahe beieinander sind, erniedrigt wird. Langreichweitige dynamische Korrelation kann normalerweise gut durch die Überlagerung einer überschaubaren Anzahl von Determinanten beschrieben werden. *Kurzreichweitige* dynamische Korrelation kommt durch Singularitäten des Hamiltonoperators zustande. Diese seien im nächsten Abschnitt eingehender betrachtet.

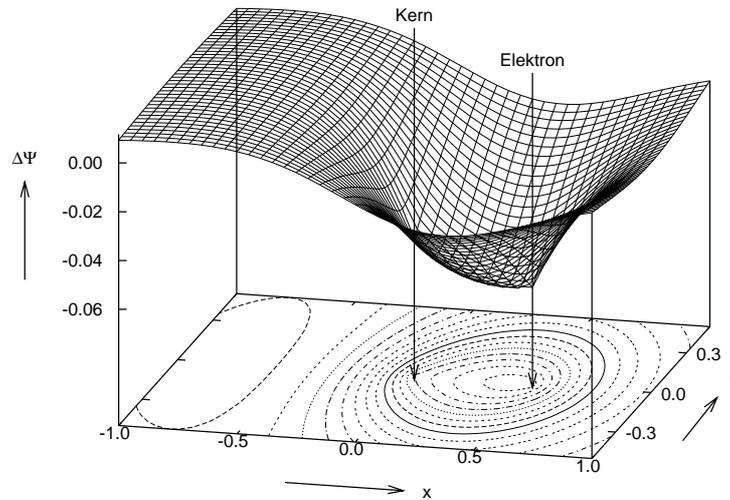


Abbildung 2.1: Das Coulombloch am Beispiel des Grundzustandes des Heliumatoms. Gezeigt wird die Differenz zwischen der exakten Wellenfunktion und der Hartree-Fock Wellenfunktion.

Die “Cusp“-Bedingung

Der Hamiltonoperator des Heliumatoms lautet in atomaren Einheiten

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (2.4)$$

Er wird singular, wenn sich eines der Elektronen am Ort des Kernes aufhält oder wenn sich beide Elektronen am selben Ort befinden. Die Wellenfunktion muss der Beziehung

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.5)$$

genügen. Damit Gleichung 2.5 in den oben genannten Fällen nicht divergiert, muss die kinetische Energie an den singulären Punkten des Potentials über alle Schranken wachsen, um so zur unendlich großen potentiellen Energie einen Ausgleich schaffen zu können. Eine unendlich große zweite Ableitung entsteht beispielsweise, wenn die erste Ableitung einen endlichen Sprung aufweist. Das bedeutet wiederum für die Wellenfunktion, dass sie an dieser Stelle einen Scheitelpunkt — englisch “cusp“ — besitzt. Treffen der Kern und ein 1s-Elektron zusammen, so kann die daraus entstehende Singularität des Potentials $\frac{Z}{r_i}$ ausgeglichen werden, wenn für die Wellenfunktion ψ gilt

$$\left. \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial r_i} \right|_{r_i=0} = -Z\psi|_{r_i=0}. \quad (2.6)$$

Z steht dabei für die Kernladungszahl, während die mit einer Linie versehene Größe $\bar{\psi}$ für die über den Winkel gemittelte Wellenfunktion steht. Betrachtet man nun die Singularität in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, so gilt es, zwischen dem Singulett und dem Triplett-Zustand zu unterscheiden. Für den Singulett-Zustand muss am singulären Punkt gelten [14]

$$\left. \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \psi|_{r_{12}=0}. \quad (2.7)$$

Für die Wellenfunktion findet man

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi|_{r_{12}=0} \left[1 + \frac{1}{2} r_{12} + O(r_{12}^2) \right]. \quad (2.8)$$

Für den Triplett-Zustand ist die Wahrscheinlichkeit, dass die beiden Elektronen sich am selben Punkt im Raum aufhalten, gleich Null, und die Wellenfunktion verschwindet an dieser Stelle. Es müssen also andere Bedingungen gelten [15–17], und zwar

$$\left. \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial r_{12}^2} \right|_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0}. \quad (2.9)$$

Man erreicht so, dass das Verschwinden der Wellenfunktion, welches durch die erste Ableitung dargestellt wird, in der Nähe des Koaleszenzpunktes besser beschrieben wird. Anschaulich betrachtet, wiegt der ‘‘Cusp‘‘ in der zweiten Ableitung und die damit verbundene Senke in der ersten Ableitung die sich für $r_{12} \rightarrow 0$ ergebende unendlich große potentielle Energie auf. Es ergibt sich somit folgende Wellenfunktion

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{w}_{12} \left(1 + \frac{1}{4} r_{12} \right) + O(r_{12}^3) \quad (2.10)$$

mit $\mathbf{w}_{12} = \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}_{12}}$.

Der elektronische ‘‘Cusp‘‘ kann durch die Hinzunahme von immer mehr Determinanten zwar immer besser beschrieben werden, man braucht jedoch für eine gute Beschreibung sehr viele Determinanten, woraus ein sehr hoher Rechenaufwand resultiert. Indem man explizit korrelierte Wellenfunktionen verwendet, kann man eine bessere Konvergenz erreichen.

2.2.2 Statische Korrelation

Statische Korrelation rührt von Entartungen oder Fast-Entartungen elektronischer Zustände her, typische Beispiele hierzu sind Beryllium oder die Übergangsmetalle, aber auch das H_2 -Molekül bei großen Bindungsabständen. Am besten wird die statische Korrelation durch MCSCF-Verfahren beschrieben. MCSCF steht dabei für ‘‘multiconfigurational self-consistent field theory‘‘.

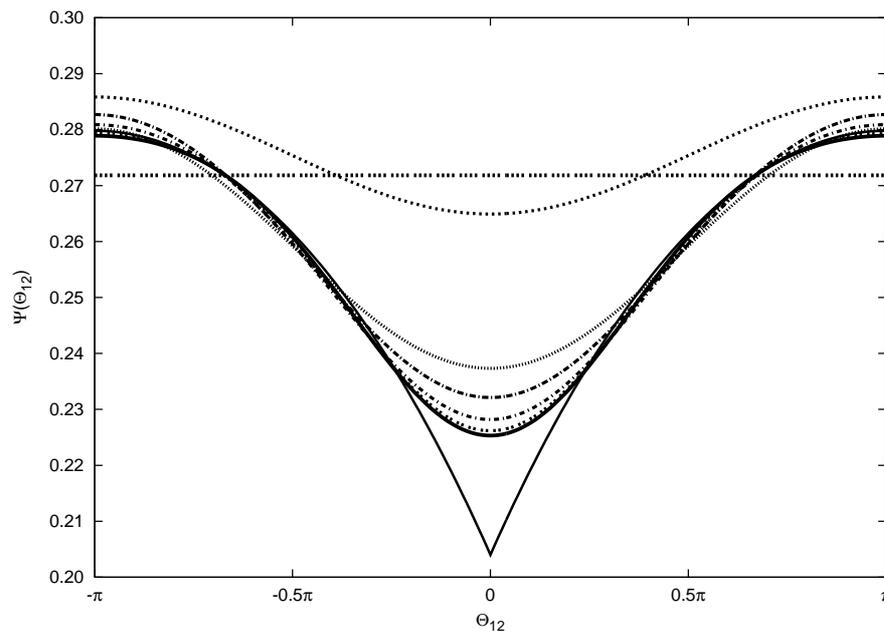


Abbildung 2.2: Die CI-Wellenfunktion des Grundzustandes des Heliumatoms. Die durchgezogene, spitz zulaufende Linie entspricht der exakten Wellenfunktion, die waagrechte Linie der Hartree-Fock-Wellenfunktion. Die übrigen Linien entsprechen CI-Wellenfunktionen in folgenden Basissätzen (von oben nach unten): (2s1p), (3s2p1d), (4s3p2d1f), (5s4p3d2f1g), (6s5p4d3f2g1h) und (7s6p5d4f3g2h1i)

2.3 Einführung in die R12-Theorie

Elektronenkorrelation wird in den meisten auf einer Wellenfunktion basierenden Methoden durch eine Linearkombination von Determinanten beschrieben. Dabei nähert sich die Wellenfunktion der exakten Wellenfunktion umso mehr an, je mehr für die Beschreibung des fraglichen Zustandes relevante Determinanten bei ihrer Entwicklung berücksichtigt werden. Genauso verbessert die Entwicklung dieser Determinanten in eine immer größere Basis ihre Genauigkeit. Während die Entwicklung in Determinanten relativ rasch konvergiert und die Hinzunahme von Zweifachanregungen, gefolgt von Drei- und Vierfachanregungen und geringfügigen Beiträgen von höheren Anregungen, den größten Beitrag der Korrelationsenergie abdeckt, ist die Konvergenz mit der Atomorbitalbasis extrem langsam. Das liegt daran, dass, wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist [13], für die Beschreibung des elektronischen “Cusps“ sehr große Basissätze notwendig sind. Eine Lösung für dieses Problem stellt die Verwendung von Methoden dar, in denen die Wellenfunktion explizit vom interelektronischen Abstand r_{12} abhängt, auch bekannt als explizit korrelierte Verfahren.

Hylleraas führte eine solche Wellenfunktion 1929 ein, um die Energie des Heliumatoms zu berechnen [18]. Er erzielte eine gegenüber nicht explizit korrelierten Methoden sehr

viel raschere Basissatzkonvergenz, wobei seine Wellenfunktion nur von sechs variationellen Parametern abhing. Dieser Ansatz wurde von James und Coolidge auf zweiatomige Systeme erweitert [19]. Sie berechneten unter anderem die Energie des Wasserstoffmoleküls mit hoher Genauigkeit. Es zeigte sich jedoch, dass der Rechenaufwand mit einem solchen Ansatz für größere Systeme sehr schnell nicht mehr zu bewältigen ist.

Dem vorhergehenden Kapitel zufolge zeigt eine Wellenfunktion das richtige Verhalten am Elektronen-Cusp, wenn sie folgende Struktur hat

$$\Psi = \Psi|_{r_{12}=0} \left[1 + \frac{1}{2}r_{12} + \mathcal{O}(r_{12}^2) \right]. \quad (2.11)$$

Die Einbeziehung von Zweielektronenfunktionen bewirkt jedoch, dass Drei- und Vier-Elektronenintegrale in den zu implementierenden Gleichungen auftreten. Daraus ergeben sich eine Reihe von Schwierigkeiten, zu deren Überwindung es verschiedene Strategien gibt. Boys und Singer verwendeten exponentiell korrelierte Gaußfunktionen [20, 21] und konnten so alle notwendigen Integrale exakt lösen. Jedoch erfordert diese Methode die Optimierung einer Reihe nichtlinearer Parameter und ist daher sehr kostspielig. In der Folge entwickelten Szalewicz *et al.* ein Verfahren, in dem der lineare Korrelationsfaktor r_{12} durch Gauß'sche Geminale ersetzt wird [22, 23], wobei die Zweifachanregungen vollständig durch explizit korrelierte Terme ersetzt wurden. Cencek und Rychlewski gingen noch einen Schritt weiter, indem sie die Wellenfunktion nicht mehr in Slaterdeterminanten, sondern in antisymmetrisierte Produkte von Gaußfunktionen [24, 25] entwickelten. Sie erzielten damit für kleine Systeme, wie H_2 , H_3 oder LiH Ergebnisse von bisher unübertroffener Genauigkeit. Eine in r_{12} lineare Wellenfunktion verwendeten Kutzelnigg und Klopper [5, 6, 26, 27]. Sie werteten die Mehrelektronenintegrale näherungsweise mit Hilfe von RI-Techniken aus und machten so die R12-Methoden auch für größere Systeme zugänglich. Später wurde eine ausreichend große Auxiliärbasis ausschließlich für die Auswertung der Integrale mit Hilfe der RI-Näherung eingeführt [28], und man wurde so auch unabhängig von der Größe der Basis, die für die Berechnung der Hartree-Fock-Orbitale verwendet wird. Andere Möglichkeiten, die Schwierigkeiten, die sich durch das Auftreten von Mehrelektronenintegralen ergeben, zu umgehen, sind die Verwendung eines transkorrelierten Hamiltonoperators [29] und die stochastische Auswertung der Integrale [30–33].

Tew und Klopper verwendeten anstatt des linearen Korrelationsfaktors r_{12} Korrelationsfaktoren der Form

$$f_{12} = e^{-\gamma r_{12}} \approx \sum_{k=1}^N c_k \exp(-\alpha_k r_{12}^2) \quad (2.12)$$

$$f_{12} = r_{12} e^{-\gamma r_{12}} \approx \sum_{k=1}^N c_k r_{12} \exp(-\alpha_k r_{12}^2) \quad (2.13)$$

und konnten damit beeindruckende Ergebnisse erzielen [34]. Ihre Arbeit basiert auf Studien von Tenno [35]. Im Unterschied zu ihm kombinieren die beiden Autoren jedoch die bessere Beschreibung des elektronischen ‘‘Cusps‘‘ durch den exponentiellen Korrelationsfaktor mit den Vorteilen, die die Verwendung der RI-Näherung mit sich bringt. Im Gegensatz zu den Methoden von Kutzelnigg und Klopper kommen sie mit relativ kleinen

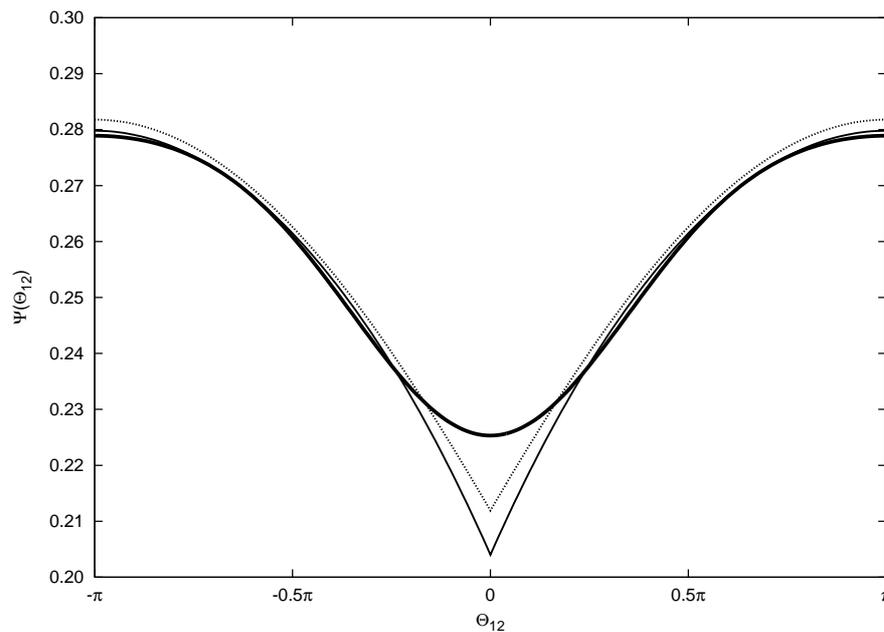


Abbildung 2.3: Die CI (markiert durchgezogene Linie), die CI-R12 (spitz zulaufende, gepunktete Linie) und die exakte Wellenfunktion (spitz zulaufende, durchgezogene Linie) des Grundzustandes des Heliumatoms. Für die CI und die CI-R12 Wellenfunktion wurde ein (4s3p2d1f)-Basissatz verwendet.

Basissätzen aus. So können bei vergleichbaren Ergebnissen Dunning'sche Basissätze mit einer um Eins verminderten Kardinalzahl verwendet werden. Die Wahl des Exponenten γ scheint auf den ersten Blick ein Problem darzustellen, Studien haben jedoch ergeben, dass der optimale Wert von γ zwischen 0 und 1 liegt und das zugehörige Minimum sehr flach verläuft. Selbst wenn man $\gamma = 1$ wählt, erzielt man noch eine Verbesserung im Vergleich zur Wahl des Korrelationsfaktors $f_{12} = r_{12}$.

2.3.1 Der lineare R12-Ansatz

Lineare R12-Methoden in ihrer heutigen Form gehen auf einen 1985 von Kutzelnigg veröffentlichten Artikel zurück [5]. Er beschrieb den Grundzustand des He-Atoms ausgehend von einer CI-Wellenfunktion, die durch Basisfunktionen erweitert wurde, welche mit dem interelektronischen Abstand r_{12} multipliziert werden

$$\Psi = (1 + \frac{1}{2}r_{12})\Phi + \sum_{\mu} d_{\mu}\varphi_{\mu}. \quad (2.14)$$

Dabei ist die Wellenfunktion Φ Eigenfunktion des Hamiltonoperators H_0 , der durch

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{\alpha}{r_1} - \frac{\alpha}{r_2} \quad (2.15)$$

gegeben ist. α wird dabei im Rahmen einer Variationsrechnung optimiert. φ_μ stellt eine Determinante dar, d_μ den zugehörigen Koeffizienten. Mit diesem Ansatz wurde eine sehr viel raschere Basissatzkonvergenz erzielt, wobei keine zusätzlichen Parameter optimiert werden mussten. Dies bedeutet einen gegenüber anderen Verfahren deutlich verringerten rechnerischen Aufwand. Abbildung 2.3 [13] zeigt, wie die Beschreibung des elektronischen ‘‘Cusps‘‘ durch die oben beschriebene Hinzunahme der R12-Korrektur zur konventionellen CI-Wellenfunktion verbessert wird. Die CI-R12-Wellenfunktion beschreibt das Verhalten am ‘‘Cusps‘‘ richtig und liegt nahe bei der exakten Wellenfunktion. Der Ansatz von Kutelnigg beinhaltet bereits alle wesentlichen Merkmale der R12-Theorie.

Er führt jedoch bei Mehrelektronensystemen zu Drei- und Vierelektronenintegralen in den zu implementierenden Formeln, außerdem überlappen der erste und der zweite Term in Gleichung 2.14, was zu zusätzlichen Schwierigkeiten führt. Bei modernen linearen R12-Verfahren [36] werden deswegen aus dem ersten Term alle Beiträge herausprojiziert, die mit der ‘‘konventionellen‘‘, das heißt im obigen Fall mit der CI-Wellenfunktion, überlappen. Das führt zu

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} \sum_{kl} R_{kl}^{ij} \bar{r}_{\alpha\beta}^{ij} a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_i a_j |\Phi\rangle + \sum_{\mu} d_\mu \phi_\mu. \quad (2.16)$$

a_q^\dagger bzw. a_p stehen dabei für die konventionellen Anregungs- bzw. Vernichtungsoperatoren, $\bar{r}_{\alpha\beta}^{ij}$ steht für das antisymmetrisierte Zweielektronenintegral

$$\bar{r}_{\alpha\beta}^{ij} = \langle \phi_\alpha \phi_\beta | r_{12} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_\beta \phi_\alpha | r_{12} | \phi_i \phi_j \rangle. \quad (2.17)$$

R_{kl}^{ij} stehen für die R12-Amplituden, auf die weiter unten näher eingegangen werden wird. Hier wie im Folgenden bezeichnen i, j besetzte Orbitale, a, b unbesetzte und p, q allgemeine, zur Spinorbitalbasis gehörende Orbitale. Mit κ wird die vollständige, unendlich große Basis bezeichnet und mit α, β Orbitale, die zu einer in der konventionellen Basis nicht enthaltenen Komplementärbasis gehören. Die Summen über α und genauso über β kann man auch durch

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\alpha| &= \sum_{\kappa} |\psi_\kappa\rangle \langle \psi_\kappa| - \sum_p |\psi_p\rangle \langle \psi_p| \\ &= 1 - \sum_p |\psi_p\rangle \langle \psi_p| = 1 - \hat{P} = \hat{Q} \end{aligned} \quad (2.18)$$

ausdrücken. \hat{P} ist der Projektor auf die endliche Orbitalbasis, \hat{Q} der Projektor auf die entsprechende Komplementärbasis. Analog zum Coupled-Cluster-Anregungsoperator

$$\hat{T} = \sum_n \hat{T}_n, \quad (2.19)$$

und den Amplituden t , die mit \hat{T} folgendermaßen in Beziehung stehen,

$$\hat{T}_n = \frac{1}{n!} \sum_{i_1, \dots, i_n} \sum_{a_1, \dots, a_n} t_{a_1, \dots, a_n}^{i_1, \dots, i_n} a_{a_1}^\dagger \dots a_{a_n}^\dagger a_{i_1} \dots a_{i_n}, \quad (2.20)$$

kann man in der R12-Theorie einen Operator \hat{R}_2 mit den zugehörigen Amplituden R_{kl}^{ij} definieren

$$\hat{R}_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijkl} R_{kl}^{ij} \hat{\mathcal{R}}_{ij}^{kl} \quad (2.21)$$

und so den oben beschriebenen Ansatz erweitern. Für den sogenannten Pseudoanregungsoperator $\hat{\mathcal{R}}$ gilt dabei

$$\hat{\mathcal{R}}_{ij}^{kl} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \bar{r}_{\alpha\beta}^{kl} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}^{\dagger} a_i a_j. \quad (2.22)$$

Definiert man nun \hat{Q}_{12} als

$$\hat{Q}_{12} = \hat{Q}_1 \hat{Q}_2 = (1 - \hat{P}_1)(1 - \hat{P}_2), \quad (2.23)$$

so erhält man

$$\hat{\mathcal{R}}_{ij}^{kl} |ij\rangle = \hat{Q}_{12} r_{12} |kl\rangle. \quad (2.24)$$

$|ij\rangle$ und $|kl\rangle$ stehen dabei für Zweielektronendeterminanten der Form

$$|ij\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\psi_i \psi_j - \psi_j \psi_i\rangle. \quad (2.25)$$

Der Pseudoanregungsoperator ersetzt also die Paarfunktion $|ij\rangle$ durch die Funktion $\hat{Q}_{12} r_{12} |kl\rangle$. Neben Gleichung 2.18 wird auch folgender Ansatz für den Projektionsoperator \hat{P} verwendet

$$\hat{P} = \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|, \quad (2.26)$$

das heißt, es wird nicht mehr auf den gesamten Unterraum der Spinorbitalbasis, sondern nur auf den besetzten Unterraum derselben projiziert. Erstgenannter Ansatz wird als Ansatz 1, letztgenannter als Ansatz 2 bezeichnet. Die vorliegende Arbeit wird sich auf die Anwendung von Ansatz 1 beschränken.

2.3.2 Die MP2-R12-Methode

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung analytischer Gradienten für die MP2-R12-Methode, weswegen diese im Folgenden näher betrachtet sei.

Die MP2-R12-Methode wird in Analogie zur CC-R12-Methode betrachtet, das heißt, man geht von einem exponentiellen Ansatz für die Wellenfunktion

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{S}} |\Phi\rangle \quad (2.27)$$

und der entsprechenden Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_N e^{\hat{S}} |\Phi\rangle = E e^{\hat{S}} |\Phi\rangle \quad (2.28)$$

aus. H_N steht dabei für den Hamiltonoperator in Normalordnung. Dabei ist die Normalordnung hier relativ zur Referenzwellenfunktion Φ , das heißt unter Berücksichtigung des

Teilchen-Loch-Formalismus definiert. Normalgeordnete Operatoren werden im Folgenden durch eine geschweifte Klammer gekennzeichnet. Für die MP2-Methode wird der Hamiltonoperator in zwei Teile aufgeteilt:

$$\hat{H}_N = \hat{H} - \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \hat{F}_N + \hat{W}_N. \quad (2.29)$$

\hat{F}_N steht dabei für den Fock-Operator, \hat{W}_N für das Fluktuationpotential

$$\hat{F}_N = \sum_{\kappa\lambda} (h_\kappa^\lambda + \sum_i \bar{g}_{\kappa i}^{\lambda i}) \{a_\kappa^\dagger a_\lambda\} \quad (2.30)$$

$$\hat{W}_N = \frac{1}{4} \sum_{\kappa\lambda\mu\nu} \bar{g}_{\kappa\lambda}^{\mu\nu} \{a_\kappa^\dagger a_\lambda^\dagger a_\mu a_\nu\}. \quad (2.31)$$

\hat{h} ist der Einelektronenoperator

$$h_\kappa^\lambda = \langle \kappa | \hat{h} | \lambda \rangle \quad (2.32)$$

und $\bar{g}_{\kappa\lambda}^{\mu\nu}$ steht für die antisymmetrisierten Integrale über r_{12}^{-1}

$$\bar{g}_{\kappa\lambda}^{\mu\nu} = \langle \phi_\kappa \phi_\lambda | r_{12}^{-1} | \phi_\mu \phi_\nu \rangle - \langle \phi_\lambda \phi_\kappa | r_{12}^{-1} | \phi_\mu \phi_\nu \rangle. \quad (2.33)$$

Das Fluktuationpotential \hat{W}_N wird als Störung behandelt. Man entwickelt nun die Energie und die Wellenfunktion in eine Reihe in λ :

$$E = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E^{(k)}, \quad |\Psi\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\Psi^{(k)}\rangle. \quad (2.34)$$

Die Entwicklung der Wellenfunktion erfolgt dabei mit Hilfe des Anregungsoperators \hat{S} :

$$\hat{S} = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \hat{S}^{(k)} = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \hat{T}^{(k)} + \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \hat{R}^{(k)} \quad (2.35)$$

Die Gleichungen für die Amplituden erhält man, indem man die Schrödingergleichung von links mit $e^{-\hat{S}}$ multipliziert und auf alle Konfigurationen, die entstehen, wenn \hat{S} auf $|\Phi\rangle$ wirkt, projiziert

$$0 = \langle \Phi | a_i^\dagger a_j^\dagger \dots a_a a_b \dots e^{-\hat{S}} \hat{H}_N e^{\hat{S}} | \Phi \rangle, \quad (2.36)$$

$$0 = \langle \Phi | (\hat{\mathcal{R}}_{ij}^{kl})^\dagger e^{-\hat{S}} \hat{H}_N e^{\hat{S}} | \Phi \rangle. \quad (2.37)$$

Das heißt, die Projektion erfolgt nicht nur auf den Unterraum der konventionellen Konfigurationen, sondern auch auf den Unterraum, der durch die R12-Zweifachanregungen (siehe Gleichung 2.24) aufgespannt wird.

Setzt man nun die Entwicklung aus Gleichung 2.35 in Gleichungen 2.36 und 2.37 ein und ordnet nach gleichen Potenzen in λ , so kommt man zu dem Ergebnis, dass $\hat{S}^{(0)} = 1$ und $\hat{S}^{(1)} = \hat{S}_2^{(1)} = \hat{T}_2^{(1)} + \hat{R}_2^{(1)}$. Damit erhält man

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \hat{S}_2^{(1)} |\Phi\rangle = \hat{T}_2^{(1)} |\Phi\rangle + \hat{R}_2^{(1)} |\Phi\rangle, \quad (2.38)$$

wobei man $T_2^{(1)}$ und $\hat{R}_2^{(1)}$ aus

$$\langle \Phi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_a a_b ([\hat{F}_N, \hat{S}_2^{(1)}] + \hat{W}_N) | \Phi \rangle = 0 \quad (2.39)$$

$$\langle \Phi | (\hat{\mathcal{R}}_{ij}^{kl})^\dagger ([\hat{F}_N, \hat{S}_2^{(1)}] + \hat{W}_N) | \Phi \rangle = 0 \quad (2.40)$$

erhält. Gleichungen 2.39 und 2.40 folgen aus 2.36 und 2.37 durch Anwenden der Baker-Campbell-Hausdorff-Entwicklung.

2.3.3 Die MP2-R12-Energie

Der allgemeine Ausdruck für die MP2-R12 Energie lautet gemäß der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

$$E^{(2)} = \langle \Phi | \hat{H}_N | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Phi | \hat{W}_N \hat{S}_2^{(1)} | \Phi \rangle. \quad (2.41)$$

Daraus ergeben sich folgende Ausdrücke für die MP2-R12-Energie in der Spinorbitalbasis:

$$E_{\text{MP2}}^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} \langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle [\mathbf{T}^{ij}]_{ab} \quad (2.42)$$

$$E_{\text{MP2-R12}}^{(2)} = E_{\text{MP2}}^{(2)} + \frac{1}{4} \sum_{ijkl} \langle ij | r_{12}^{-1} \hat{Q}_{12} r_{12} | kl \rangle [\mathbf{R}^{ij}]_{kl} \quad (2.43)$$

Dabei werden die MP2-Amplituden t_{ab}^{ij} zu dem Vektor \mathbf{T}^{ij} mit den Elementen $[\mathbf{T}^{ij}]_{ab}$, die entsprechenden R12-Amplituden zu dem Vektor \mathbf{R}^{ij} mit den Elementen $[\mathbf{R}^{ij}]_{kl}$ zusammengefasst. Es seien nun die Vektoren \mathbf{V}^{ij} und $(\mathbf{V}^\dagger)^{ij}$ definiert als

$$[\mathbf{V}^{ij}]_{kl} = \langle ij | r_{12}^{-1} \hat{Q}_{12} r_{12} | kl \rangle, \quad (2.44)$$

$$[(\mathbf{V}^\dagger)^{ij}]_{kl} = \langle kl | r_{12} \hat{Q}_{12} r_{12}^{-1} | ij \rangle. \quad (2.45)$$

Die MP2-R12-Energie kann somit in der Spinorbitalbasis folgendermaßen geschrieben werden

$$E_{\text{MP2-R12}}^{(2)} = \frac{1}{4} \left\{ \sum_{ij} \mathbf{G}^{ij} \cdot \mathbf{T}^{ij} + \sum_{ij} \mathbf{V}^{ij} \cdot \mathbf{R}^{ij} \right\}, \quad (2.46)$$

wobei der Vektor \mathbf{G}^{ij} die Elemente \bar{g}_{ij}^{ab} enthält.

2.3.4 Die MP2-R12-Wellenfunktion

Die Amplituden der Zweifachanregung t_{ab}^{ij} und die R12-Amplituden werden durch die in Abschnitt 2.3.2 eingeführten Gleichungen 2.39 und 2.40 bestimmt. Da diese beiden

Gleichungen für Ansatz 1 vollständig entkoppelt sind, genügt es, die beiden folgenden Gleichungssysteme zu lösen

$$\langle \Phi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_a a_b ([\hat{F}_N, \hat{T}_2^{(1)}] + \hat{W}_N) | \Phi \rangle = 0 \quad (2.47)$$

$$\frac{1}{2} \bar{r}_{mn}^{\alpha\beta} \langle \Phi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_\alpha a_\beta [\hat{F}_N, \hat{R}_2^{(1)}] + \hat{W}_N | \Phi \rangle = 0. \quad (2.48)$$

Werden kanonische Hartree-Fock Orbitale verwendet, so erhält man für die MP2-Amplituden folgende Gleichung

$$(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j) [\mathbf{T}^{ij}]_{ab} + [\mathbf{G}^{ij}]_{ab} = 0, \quad (2.49)$$

während für die R12-Amplituden folgendes Gleichungssystem zu lösen ist

$$[\mathbf{B}^{ij} \mathbf{R}^{ij} + \mathbf{V}^{ij}]_{mn} = 0. \quad (2.50)$$

Dabei ist die Matrix \mathbf{B}^{ij} durch

$$[\mathbf{B}^{ij}]_{kl,mn} = \langle kl | r_{12} \hat{Q}_{12} (\hat{F}_{12} - \epsilon_i - \epsilon_j) \hat{Q}_{12} r_{12} | mn \rangle \quad (2.51)$$

gegeben, wobei die Abkürzung

$$\hat{F}_{12} = \hat{f}_1 + \hat{f}_2 \quad (2.52)$$

eingeführt wurde. \hat{f}_1 bzw. \hat{f}_2 stehen für die Fockoperatoren von Elektron 1 bzw. 2. Für den späteren Gebrauch sei hier folgende, vereinfachte Schreibweise für die Matrizen \mathbf{V} und \mathbf{B} eingeführt:

$$[\mathbf{V}^{ij}]_{kl} = \langle kl | \hat{v}_{12} | ij \rangle \quad (2.53)$$

$$[\mathbf{B}^{ij}]_{kl,mn} = \langle kl | \hat{b}_{12}^{ij} | mn \rangle \quad (2.54)$$

Die Operatoren \hat{v} und \hat{b}^{ij} stehen dabei für $r_{12} \hat{Q}_{12} r_{12}^{-1}$ bzw. $r_{12} \hat{Q}_{12} (\hat{F}_{12} - \epsilon_i - \epsilon_j) \hat{Q}_{12} r_{12}$.

2.3.5 Der R12-Beitrag zum MP2-R12-Hylleraas-Funktional

Einer der Ausgangspunkte für die Herleitung des Ausdrucks für den R12-Beitrag zum MP2-R12-Gradienten wird im Rahmen dieser Arbeit der R12-Beitrag zum MP2-R12-Hylleraas-Funktional sein. Es sei deswegen an dieser Stelle eingeführt.

Gemäß der Hylleraasschen Variationsmethode wird die Energie der Ordnung $2n$ der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie durch die Minimierung des Hylleraas-Funktional der Ordnung $2n$ bestimmt [4]

$$E^{(2n)} = \min J_H^{(2n)}(\zeta). \quad (2.55)$$

Im Minimum des Hylleraas-Funktional bestimmen die variationellen Parameter ζ die Wellenfunktion der Ordnung n .

Das Hylleraas-Funktional kann auf einfache Art mit dem variationellen Lagrange-funktional der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie in Beziehung gesetzt werden [37]. Das

RSPT-Lagrangefunktional $L^{2n}(\mathbf{R}^{(k)}, \overline{\mathbf{R}}^{(k)})$ ist symmetrisch in Bezug auf die Wellenfunktionsparameter $\mathbf{R}^{(k)}$ und die Multiplikatoren $\overline{\mathbf{R}}^{(k)}$. Dabei kann k einen ganzzahligen Wert zwischen 0 und $2n - 2$ annehmen. Zudem sind $\mathbf{R}^{(k)}$ und $\overline{\mathbf{R}}^{(k)}$ für die gleichen Werte optimal. Gemäß der Vorschrift

$$J_H^{(2n)}(\mathbf{R}^{(k)}) = L^{(2n)}(\mathbf{R}^{(k)}, \mathbf{R}^{(k)}) \quad (2.56)$$

stellt man nun das sogenannte reduzierte Langrangefunktional auf. Die stationären Punkte des reduzierten Langrangefunktional sind damit natürlich dieselben wie die des vollständigen Langrangefunktional. Darüber hinaus sind beide Funktionale linear in $\mathbf{R}^{(k)}$ für $k > n$, und man kann somit das reduzierte Langrangefunktional genau wie das vollständige Langrangefunktional behandeln. Die Korrekturen zur Wellenfunktion ergeben sich aus den Bedingungen

$$\frac{\partial J_H^{(2n)}}{\partial \mathbf{R}^{(k)}} = 2 \frac{\partial L^{(2n)}}{\partial \mathbf{R}^{(k)}} = \mathbf{0}, \quad k > n, \quad (2.57)$$

die Energie wird aus den stationären Punkten des reduzierten Langrangefunktional

$$E_{\text{opt}}^{(2n)} = J_{\text{opt}}^{(2n)}. \quad (2.58)$$

berechnet. Diejenigen Parameter, bezüglich derer das reduzierte Langrangefunktional variationell ist, werden nun in ζ umbenannt und man erhält das gewünschte Hylleraas-Funktional $J_H^{(2n)}$.

Der R12-Beitrag zum vollen MP2-R12-Lagrangefunktional kann man schreiben als

$$L_{\text{R12}} = \text{Sp}[\mathbf{V}\mathbf{R}^\dagger] + \text{Sp}[\overline{\mathbf{R}}(\mathbf{B}\mathbf{R}^\dagger + \mathbf{V}^\dagger)]. \quad (2.59)$$

Setzt man nun $\overline{\mathbf{R}} = \mathbf{R}$, so erhält man

$$J_H^{\text{R12}} = \text{Sp}[\mathbf{R}\mathbf{B}\mathbf{R}^\dagger + 2\mathbf{V}\mathbf{R}^\dagger]. \quad (2.60)$$

J_H^{R12} ist variationell bezüglich \mathbf{R} , welches somit ζ aus Gleichung 2.55 entspricht.

An dieser Stelle sei von der Notation in der Spinorbitalbasis zu einer Notation, bei der räumliche Orbitale verwendet werden, gewechselt. Wie für die Spinorbitalbasis gilt auch hier, dass es sich bei $I, J, K \dots$ um eingefrorene besetzte, bei $i, j, k, l \dots$ um aktive besetzte, bei $a, b, c \dots$ um virtuelle und bei $p, q, r \dots$ um allgemeine, das heißt, die gesamte MO-Basis umfassende Orbitale handelt. eingefrorene Orbitale sind in diesem Zusammenhang Orbitale, die bei der Berechnung der Korrelationsenergie nicht berücksichtigt werden. In dieser Notation erhält man für das Hylleraas-Funktional

$$J_H^{\text{R12}} = \sum_{ij} \left\{ \mathbf{B}^{ij} \mathbf{D}^{ij} + 2\mathbf{V}^{ij} \tilde{\mathbf{R}}^{ij} \right\} \quad (2.61)$$

wobei die Matrix \mathbf{D} definiert ist als

$$\mathbf{D} = \sum_{ij} \mathbf{D}^{ij}; \quad [\mathbf{D}^{ij}]_{kl,mn} = [\mathbf{R}^{ij} (\tilde{\mathbf{R}}^{ij})^T]_{kl,mn}. \quad (2.62)$$

Die R12-Amplituden weisen in dieser Notation folgende Symmetrieeigenschaft auf

$$[\mathbf{R}^{ij}]_{kl} = [\mathbf{R}^{ji}]_{lk}. \quad (2.63)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise seien die R12-Amplituden $[\tilde{\mathbf{R}}^{ij}]_{kl}$ mit

$$[\tilde{\mathbf{R}}^{ij}]_{kl} = [2\mathbf{R}^{ij} - \mathbf{R}^{ji}]_{kl} \quad (2.64)$$

eingeführt. Die MP2-R12-Energie kann unter Verwendung von räumlichen Orbitalen geschrieben werden als

$$E_{\text{MP2-R12}} = E_{\text{MP2}} + \sum_{ij} \mathbf{V}^{ij} \cdot \tilde{\mathbf{R}}^{ij}. \quad (2.65)$$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Schreibweise $|ij\rangle$ nun nicht mehr eine Zweielektronendeterminante nach Gleichung 2.25 bezeichnet, sondern für ein einfaches Produkt zweier räumlicher Orbitale steht. Die Definitionen der Matrixelemente der Matrizen \mathbf{V} und \mathbf{B} aus Gleichungen 2.44, 2.45 und 2.51, sowie aus den Gleichungen 2.53 und 2.54 seien aber formal beibehalten.

2.3.6 Die Standardnäherungen

Die Formulierung der MP2-R12 Theorie ist bis hierhin exakt in dem Sinne, dass keine Näherungen gemacht wurden. Um die Integrale, die für die Konstruktion der Matrix \mathbf{B}^{ij} und des Vektors \mathbf{V}^{ij} notwendig sind, auswerten zu können, sind jedoch Näherungen notwendig. Diese bestehen zum einen darin, die Matrix \mathbf{B}^{ij} zu vereinfachen, zum anderen darin, die Vollständigkeitsrelation in eine gegebene Molekülorbitalbasis einzusetzen [28].

Die Näherungen A, A' und B

Je nach Formulierung der Matrix \mathbf{B} kann man drei Näherungen, A, A' und B definieren. Der Operator \hat{b} aus Gleichung 2.51 kann folgendermaßen formuliert werden:

$$\begin{aligned} r_{12}\hat{Q}_{12}\hat{F}_{12}\hat{Q}_{12}r_{12} - r_{12}\hat{Q}_{12}(\epsilon_i + \epsilon_j)\hat{Q}_{12}r_{12} &= \frac{1}{2}[r_{12}\hat{Q}_{12}, \hat{F}_{12}]\hat{Q}_{12}r_{12} + \frac{1}{2}r_{12}\hat{Q}_{12}[\hat{F}_{12}, \hat{Q}_{12}r_{12}] \\ &+ \frac{1}{2}\hat{F}_{12}r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12} + \frac{1}{2}r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}\hat{F}_{12} \\ &- r_{12}\hat{Q}_{12}(\epsilon_i + \epsilon_j)\hat{Q}_{12}r_{12}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Man nimmt nun an, dass die *erweiterte* Brillouin-Bedingung (EBC) gültig ist, das heißt

$$f_i^\alpha = 0 \quad f_a^\alpha = 0 \quad (2.67)$$

und somit der Fock-Operator mit dem Projektionsoperator \hat{Q}_{12} kommutiert:

$$[\hat{F}_{12}, \hat{Q}_{12}] = 0. \quad (2.68)$$

Damit erhält man für den ersten Term auf der rechten Seite von Gleichung 2.66:

$$\begin{aligned} r_{12}\hat{Q}_{12}\hat{F}_{12}\hat{Q}_{12}r_{12} &= \frac{1}{2}[r_{12}, \hat{F}_{12}]\hat{Q}_{12}r_{12} + \frac{1}{2}r_{12}\hat{Q}_{12}[\hat{F}_{12}, r_{12}] \\ &+ \frac{1}{2}\hat{F}_{12}r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12} + \frac{1}{2}r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}\hat{F}_{12}. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Nimmt man an, dass die besetzten Orbitale Eigenfunktionen des Fockoperators sind, so ergibt sich

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \langle kl|\hat{F}_{12}r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12} + r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}\hat{F}_{12}|mn\rangle \\ &= \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n)[\mathbf{X}]_{kl,mn}, \end{aligned} \quad (2.70)$$

wobei die Matrix \mathbf{X} definiert ist als

$$[\mathbf{X}]_{kl,mn} = \langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle. \quad (2.71)$$

Man erhält somit folgenden Ausdruck für die Elemente der Matrix \mathbf{B} :

$$\begin{aligned} [\mathbf{B}^{ij}]_{mn,kl} &= \langle mn|r_{12}\hat{Q}_{12}[\hat{F}_{12}, r_{12}] + [r_{12}, \hat{F}_{12}]\hat{Q}_{12}r_{12}|kl\rangle \\ &+ \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_i - 2\epsilon_j)[\mathbf{X}]_{mn,kl}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Man beachte nun, dass nur der Operator der kinetischen Energie $\hat{T}_{12} = \hat{t}_1 + \hat{t}_2$ sowie der Austauschoperator $\hat{K}_{12} = \hat{k}_1 + \hat{k}_2$, wobei sich die Indizes 1 und 2 jeweils auf Elektron 1 und 2 beziehen, nicht mit dem interelektronischen Abstand r_{12} kommutieren. Es bietet sich deswegen an dieser Stelle an, die folgenden drei symmetrischen Matrizen zu formulieren

$$[\mathbf{T}]_{mn,kl} = \frac{1}{2}\langle mn|r_{12}\hat{Q}_{12}[\hat{T}_{12}, r_{12}] + [r_{12}, \hat{T}_{12}]\hat{Q}_{12}r_{12}|kl\rangle \quad (2.73)$$

$$[\mathbf{P}]_{mn,kl} = \frac{1}{2}\langle mn|r_{12}\hat{Q}_{12}\hat{K}_{12}r_{12} + r_{12}\hat{K}_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|kl\rangle \quad (2.74)$$

$$[\mathbf{Q}]_{mn,kl} = \frac{1}{2}\langle mn|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}\hat{K}_{12} + \hat{K}_{12}r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}|kl\rangle. \quad (2.75)$$

Damit ergibt sich für die Amplitudengleichungen

$$\begin{aligned} &\sum_{kl} \{ ([\mathbf{T}]_{mn,kl} - [\mathbf{P}]_{mn,kl} + [\mathbf{Q}]_{mn,kl})[\mathbf{R}^{ij}]_{kl} + \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n \\ &- 2\epsilon_i - 2\epsilon_j)[\mathbf{X}]_{mn,kl}[\mathbf{R}^{ij}]_{kl} \} + [(\mathbf{V}^\dagger)^{ij}]_{mn} = 0. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Je nachdem welche der Matrizen vernachlässigt werden — und somit je nach Formulierung der Matrix \mathbf{B} — erhält man eine der Näherungen A, A' oder B. Werden die Matrizen \mathbf{P} , \mathbf{Q} und \mathbf{X} vernachlässigt, so erhält man Näherung A, das heißt man muss folgendes lineares Gleichungssystem lösen

$$\sum_{kl} [\mathbf{T}]_{mn,kl}[\mathbf{R}^{ij}]_{kl} + [(\mathbf{V}^\dagger)^{ij}]_{mn} = 0. \quad (2.77)$$

Für Näherung A' berücksichtigt man zusätzlich die Matrix \mathbf{X} und erhält folgendes Gleichungssystem

$$\sum_{kl} \{ [\mathbf{T}]_{mn,kl}[\mathbf{R}^{ij}]_{kl} + \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_i - 2\epsilon_j)[\mathbf{X}]_{mn,kl}[\mathbf{R}^{ij}]_{kl} \} + [(\mathbf{V}^\dagger)^{ij}]_{mn} = 0. \quad (2.78)$$

Für Näherung B werden alle Matrizen berücksichtigt

$$\sum_{kl} \{ ([\mathbf{T}]_{mn,kl} + [\mathbf{Q}]_{mn,kl} - [\mathbf{P}]_{mn,kl}) [\mathbf{R}^{ij}]_{kl} + \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_i - 2\epsilon_j) \mathbf{X}_{mn,kl} [\mathbf{R}^{ij}]_{kl} \} + [(\mathbf{V}^\dagger)^{ij}]_{mn} = 0. \quad (2.79)$$

Die Einführung einer Auxiliärbasis

Die zweite Näherung befasst sich mit der Einführung der Vollständigkeitsrelation in die Mehrelektronenintegrale. Dazu seien Zweielektronenterme betrachtet, in denen der Operator

$$r_{12} \hat{Q}_{12} r_{12}^{-1} = r_{12} (1 - \hat{P}_1 - \hat{P}_2 + \hat{P}_1 \hat{P}_2) r_{12}^{-1} \quad (2.80)$$

vorkommt. Hierbei ergeben sich für die Terme, in denen die Projektionsoperatoren \hat{P}_1 und \hat{P}_2 alleine auftreten, Dreielektronenterme, wie beispielsweise

$$\langle kl | r_{12} \hat{P}_1 r_{12}^{-1} | ij \rangle = \sum_p \langle kl p | r_{12} r_{23}^{-1} | p j i \rangle. \quad (2.81)$$

Diese können vermieden werden, indem die Vollständigkeitsrelation in diese Terme eingefügt wird, das heißt man ergänzt durch den Operator \hat{P}_2

$$\hat{P}_1 \rightarrow \hat{P}_1 \hat{P}_2, \quad (2.82)$$

bzw. \hat{P}_1

$$\hat{P}_2 \rightarrow \hat{P}_1 \hat{P}_2 \quad (2.83)$$

Diese Näherung wird allgemein als Standardnäherung (SA) bezeichnet. Verwendet man eine Auxiliärbasis $\{\phi_{p'}(1)\}_{p'=1,\dots,N'}$, so setzt man

$$\hat{P}_1 \rightarrow \hat{P}_1 \hat{P}'_2 \quad \hat{P}_2 \rightarrow \hat{P}'_1 \hat{P}_2. \quad (2.84)$$

Dieser Ansatz wird auch als ABS-Näherung bezeichnet. ABS steht dabei für Auxiliärbasisansatz. Damit erhält man für den Term $r_{12} \hat{Q}_{12} r_{12}^{-1}$ in der Standardnäherung

$$r_{12} \hat{Q}_{12} r_{12}^{-1} \approx 1 - r_{12} \hat{P}_1 \hat{P}_2 r_{12}^{-1} \quad (2.85)$$

und in der ABS-Näherung

$$r_{12} \hat{Q}_{12} r_{12}^{-1} \approx 1 - r_{12} \hat{P}_1 \hat{P}'_2 r_{12}^{-1} - r_{12} \hat{P}'_1 \hat{P}_2 r_{12}^{-1} + r_{12} \hat{P}_1 \hat{P}_2 r_{12}^{-1}. \quad (2.86)$$

Durch sinnvolles Vergrößern der Auxiliärbasis kann der RI-Fehler (Näheres dazu siehe z. B. Referenz [7]) in der ABS-Näherung systematisch verringert werden. Voraussetzung dafür, dass die ABS-Näherung nicht zusammenbricht, ist, dass der Auxiliärbasisansatz die

Basis, die für die Hartree-Fock-Rechnung verwendet wird, exakt aufspannt, das heißt, es muss gelten

$$\hat{P}\hat{P}' = \hat{P}. \quad (2.87)$$

Ist der Auxiliärbasisatz zu klein, so ist es häufig sinnvoll, den Basissatz, der für die Hartree-Fock-Rechnung verwendet wird, der Auxiliärbasis hinzuzufügen, da dann Gleichung 2.87 automatisch erfüllt ist [38].

Alternativ zur ABS-Näherung kann auch die sogenannte “komplementäre“ ABS-Näherung verwendet werden (CABS) [10]. Hierbei wird der Projektor $1 - \hat{P}$ direkt durch

$$\hat{X} \equiv 1 - \hat{P} \approx \hat{X}' = \sum_{p_{\perp}} |p_{\perp}\rangle\langle p_{\perp}| \quad (2.88)$$

angenähert. \hat{X}' ist dabei ein angenäherter Projektor auf die zu einem gegebenen Basissatz orthogonale Komplementärbasis. In Referenzen [10] und [34] sind verschiedene Konstruktionsmöglichkeiten beschrieben. Statt Gleichung 2.84 gilt in der CABS-Näherung

$$\hat{P}_1 \rightarrow \hat{P}_1(\hat{X}'_2 + \hat{P}_2) \quad \hat{P}_2 \rightarrow (\hat{X}'_1 + \hat{P}_1)\hat{P}_2. \quad (2.89)$$

Der RI-Fehler ist innerhalb der CABS-Näherung bei einer Auxiliärbasis derselben Größe geringer als in der ABS-Näherung. Des Weiteren sollten so Rechnungen mit kleinerem Auxiliärbasisatz möglich werden, da nur der zu einem bestimmten Basissatz komplementäre Raum durch die Auxiliärbasis aufgespannt werden muss.

Die Formulierung der Matrizen \mathbf{V} und \mathbf{B}

Zunächst seien die Elemente der Matrix \mathbf{V} betrachtet. Berücksichtigt man die ABS-Näherung, so erhält man

$$\begin{aligned} [\mathbf{V}^{kl}]_{mn} &= \langle kl|r_{12}^{-1}\hat{Q}_{12}r_{12}|mn\rangle = \sum_{\alpha\beta} g_{kl}^{\alpha\beta} r_{\alpha\beta}^{mn} \\ &\approx \langle kl|mn\rangle - \sum_{pq'} (r_{kl}^{pq'} g_{pq'}^{mn} + r_{lk}^{pq'} g_{pq'}^{nm}) + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} g_{pq}^{mn}, \end{aligned} \quad (2.90)$$

sowie

$$\begin{aligned} [(\mathbf{V}^{\dagger})^{kl}]_{mn} &= \langle kl|r_{12}\hat{Q}_{12}r_{12}^{-1}|mn\rangle = \sum_{\alpha\beta} r_{kl}^{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}^{mn} \\ &\approx \langle kl|mn\rangle - \sum_{pq'} (g_{kl}^{pq'} r_{pq'}^{mn} + g_{lk}^{pq'} r_{pq'}^{nm}) + \sum_{pq} g_{kl}^{pq} r_{pq}^{mn}. \end{aligned} \quad (2.91)$$

Für die Konstruktion der \mathbf{B} -Matrix benötigt man die Matrizen \mathbf{T} , \mathbf{X} , \mathbf{P} und \mathbf{Q} . Verwendet man die Beziehung [39]

$$\frac{1}{2}r_{12}[\hat{T}_{12}, r_{12}] + \frac{1}{2}[r_{12}, \hat{T}_{12}]r_{12} = \frac{1}{2}[r_{12}, [\hat{T}_{12}, r_{12}]] = 1, \quad (2.92)$$

Tabelle 2.1: Explizite Ausdrücke für die Matrixelemente der Matrizen \mathbf{V} , \mathbf{T} und \mathbf{X} im Rahmen der CABS-Näherung. $p', q' \dots$ bezeichnen dabei die komplementäre Basis.

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{V}^{kl}]_{mn} &= \langle kl|mn\rangle - \sum_{pq'} (r_{kl}^{pq'} g_{pq'}^{mn} + r_{lk}^{pq'} g_{pq'}^{nm}) - \sum_{pq} r_{kl}^{pq} g_{pq}^{mn} \\
 [(\mathbf{V}^\dagger)^{kl}]_{mn} &= \langle kl|mn\rangle - \sum_{pq'} (g_{kl}^{pq'} r_{pq'}^{mn} + g_{lk}^{pq'} r_{pq'}^{nm}) - \sum_{pq} g_{kl}^{pq} r_{pq}^{mn} \\
 [\mathbf{T}]_{kl,mn} &= \langle kl|mn\rangle - \frac{1}{2} \sum_{pq'} (r_{kl}^{pq'} t_{pq'}^{mn} + r_{lk}^{pq'} t_{pq'}^{nm}) - \frac{1}{2} \sum_{pq} r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{pq'} (t_{kl}^{pq'} r_{pq'}^{mn} + t_{lk}^{pq'} r_{pq'}^{nm}) - \frac{1}{2} \sum_{pq} t_{kl}^{pq} r_{pq}^{mn} \\
 [\mathbf{X}]_{kl,mn} &= \langle kl|r_{12}^2|mn\rangle - \sum_{pq'} (r_{kl}^{pq'} r_{pq'}^{mn} + r_{lk}^{pq'} r_{pq'}^{nm}) - \sum_{pq} r_{kl}^{pq} r_{pq}^{mn}
 \end{aligned}$$

so erhält man für die Elemente der Matrix \mathbf{T}

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{T}]_{kl,mn} &= \langle kl|mn\rangle - \frac{1}{2} \sum_{pq'} (r_{kl}^{pq'} t_{pq'}^{mn} + r_{lk}^{pq'} t_{pq'}^{nm}) + \frac{1}{2} \sum_{pq} r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{pq'} (t_{kl}^{pq'} r_{pq'}^{mn} + t_{lk}^{pq'} r_{pq'}^{nm}) + \frac{1}{2} \sum_{pq} t_{kl}^{pq} r_{pq}^{mn}
 \end{aligned} \tag{2.93}$$

mit

$$t_{pq}^{rs} = \langle pq|[\hat{T}_{12}, r_{12}]|rs\rangle. \tag{2.94}$$

Für \mathbf{X} gilt im Rahmen der ABS-Näherung

$$[\mathbf{X}]_{kl,mn} = \langle kl|r_{12}^2|mn\rangle - \sum_{pq'} (r_{kl}^{pq'} r_{pq'}^{mn} + r_{lk}^{pq'} r_{pq'}^{nm}) + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} r_{pq}^{mn} \tag{2.95}$$

Wendet man die ABS-Näherung auf die Matrix \mathbf{Q} an, so erhält man

$$[\mathbf{Q}]_{kl,mn} = \frac{1}{2}(X_{k^*l,mn} + X_{kl^*,mn} + X_{kl,m^*n} + X_{kl,mn^*}), \tag{2.96}$$

wobei intermediäre Orbitale verwendet werden

$$\phi_{m^*} = \sum_{p'} \phi_{p'} K_m^{p'}, \quad K_m^{p'} = \sum_i (p'i|im) + \sum_I (p'I|Im). \tag{2.97}$$

Wird die Hybridnäherung angewandt [40], so ergeben sich folgende intermediären Orbitale

$$\phi_m^\circ = \sum_p \phi_p K_m^p, \quad K_m^p = \sum_i (pi|im) + \sum_I (pI|Im) \tag{2.98}$$

und entsprechend die Matrix \mathbf{Q}

$$[\mathbf{Q}]_{mn,kl} = \frac{1}{2}(X_{m^\circ n,kl} + X_{mn^\circ,kl} + X_{mn,k^\circ l} + X_{mn,kl^\circ}). \tag{2.99}$$

Die Beiträge zur Energie, die von der Matrix \mathbf{P} herrühren, sind sehr klein und verschwinden, wenn im Rahmen der Hybridnäherung einige der Orbitale der Auxiliärbasis durch

Standardorbitale ersetzt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Hybridnäherung angewandt wurde, sei die Matrix \mathbf{P} an dieser Stelle nicht weiter betrachtet. In der CABS-Näherung unterscheiden sich die Matrizen \mathbf{V} , \mathbf{V}^\dagger , \mathbf{T} und \mathbf{X} geringfügig. Sie sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die Matrix \mathbf{B} in Näherung A, A' und B lässt sich damit folgendermaßen formulieren

$$[\mathbf{B}^{ij}(A)]_{kl,mn} = [\mathbf{T}]_{kl,mn} \quad (2.100)$$

$$[\mathbf{B}^{ij}(A')]_{kl,mn} = [\mathbf{B}(A)]_{kl,mn} + \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_i - 2\epsilon_j)[\mathbf{X}]_{kl,mn} \quad (2.101)$$

$$[\mathbf{B}^{ij}(B)]_{kl,mn} = [\mathbf{B}^{ij}(A')]_{kl,mn} + [\mathbf{Q}]_{kl,mn} . \quad (2.102)$$

3 Analytische Gradienten

3.1 Der R12-Beitrag zur MP2-R12-Energie bei Verschiebung der Kerne

3.1.1 Die Wahl der Basis

Bis hierhin wurden Ausdrücke für die MP2-R12-Energie betrachtet, die für eine Geometrie gültig sind. Das ist für Berechnungen der Energie an einzelnen Punkten der Potentialhyperfläche eines Systems sinnvoll. Möchte man jedoch die Ableitungen der Energie in Bezug auf eine Verschiebung der Kernkoordinaten berechnen, so muss auch die Geometrieabhängigkeit des Ausdrucks für die MP2-R12-Energie bedacht werden. Zur Betrachtung der MP2-R12-Energie bei Verschiebung der Kerne gilt es zunächst einmal, die einzelnen Matrixelemente in einer von der Referenzgeometrie abweichenden Geometrie mit denen in der Referenzgeometrie in Beziehung zu setzen. Dazu werden symmetrisch orthonormale Molekülorbitale, kurz OMO's, verwendet, die die ursprünglichen, orthonormalen Hartree-Fock-Orbitale, kurz UMO's, ersetzen und so zu geometrieabhängigen Ausdrücken für die MP2-R12-Energie führen.

Ändert sich die Geometrie von x_0 nach x , so sind die UMO's nicht länger orthonormal, das heißt, es gilt

$$\mathbf{C}_{\text{UMO}}(x) = \mathbf{C}_{\text{OMO}}(x_0) \quad (3.1)$$

$$\mathbf{S}(x) = \mathbf{C}_{\text{UMO}}^{\text{T}}(x)\mathbf{S}_{\text{AO}}(x)\mathbf{C}_{\text{UMO}}(x) \neq \mathbf{1} \quad (3.2)$$

Man definiert nun die OMO's als

$$\mathbf{C}_{\text{OMO}}(x) = \mathbf{C}_{\text{UMO}}(x)\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(x)\mathbf{U}(x). \quad (3.3)$$

Bei $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(x)$ handelt es sich dabei um die sogenannte Verknüpfungsmatrix (\mathbf{S} ist die Überlappungsmatrix), die sicherstellt, dass die Verknüpfung orthonormal ist [41]. Die orthogonale Matrix $\mathbf{U}(x)$ bewirkt, dass die Verknüpfung allgemein gültig ist [42], so dass jeder Satz von orthonormalen Orbitalen gewählt werden kann. Einfachheitshalber setzt man $\mathbf{U}(x) = \mathbf{1}$. An der Referenzgeometrie $x = x_0$ erhält man somit

$$\mathbf{C}_{\text{OMO}}(x_0) = \mathbf{C}_{\text{UMO}}(x_0). \quad (3.4)$$

Natürlich gilt auch

$$\mathbf{S}(x) = \mathbf{C}_{\text{OMO}}^{\text{T}}(x)\mathbf{S}_{\text{AO}}(x)\mathbf{C}_{\text{OMO}}(x) = \mathbf{1}. \quad (3.5)$$

Man erhält somit eine Basis, mit deren Hilfe für alle Geometrien gültige Ausdrücke für die Energie formuliert werden können.

3.1.2 Der Hamilton-Operator in der neuen Basis

Der Hamilton-Operator ergibt sich nach [42–44] in der im letzten Abschnitt eingeführten Basis zu

$$H(\mathbf{x}) = \sum_{pq} \mathcal{H}_{pq}(\mathbf{x})E_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \mathcal{G}_{pqrs}(\mathbf{x})[E_{pq}E_{rs} - \delta_{rq}E_{ps}] \quad (3.6)$$

mit

$$\mathcal{H}_{pq}(\mathbf{x}) = \sum_{tu} h_{tu}(\mathbf{x})[\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{tp}[\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{uq}, \quad (3.7)$$

$$\mathcal{G}_{pqrs}(\mathbf{x}) = \sum_{tuvw} g_{tuvw}(\mathbf{x}) [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{tp}[\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{uq}[\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{vr}[\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{ws} \quad (3.8)$$

Dabei enthält h_{tu} die Einelektronenterme des Hamiltonoperators und g_{tuvw} die Zweielektronenterme. Der Operator E_{pq} ist durch

$$E_{pq} = \sum_{\sigma} a_{p\sigma}^{\dagger} a_{q\sigma} \quad (3.9)$$

gegeben, wobei es sich bei $a_{p\sigma}^{\dagger}$ und $a_{q\sigma}$ um Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren handelt, und über den Spin σ summiert wird. Man beachte, dass die Geometrieabhängigkeit der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für eine orthonormale Basis ignoriert werden kann und der Hamiltonoperator somit nur über die Integrale $\mathcal{H}_{pq}(\mathbf{x})$ und $\mathcal{G}_{pqrs}(\mathbf{x})$ von der Geometrie abhängig ist. Auf diese Weise lässt sich sowohl der Hartree-Fock- als auch der MP2-Gradient in zweiter Quantisierung formulieren [45–47].

3.1.3 Die Matrixelemente der R12-Theorie in der neuen Basis

Zur Formulierung eines geometrieunabhängigen Ausdrucks für den MP2-R12-Gradienten benötigt man die Matrixelemente der Matrizen \mathbf{V} und \mathbf{B} in einer von der Geometrie unabhängigen Form. Diese erhält man, in dem man die UMO's in den Gleichungen 2.44, 2.45 und 2.51 durch die entsprechenden OMO's ersetzt. Man erhält so:

$$\begin{aligned} \overline{V}_{ij}^{kl}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}) &= \sum_{pqrs} \langle pq | e^{\kappa} r_{12} \hat{Q}_{12} g_{12} e^{-\kappa} | rs \rangle \\ & [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{pi} [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{qj} [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{rk} [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{sl} \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} (\overline{V}^\dagger)_{ij}^{kl}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}) &= \sum_{pqrs} \langle pq | e^{\kappa} g_{12} \hat{Q}_{12} r_{12} e^{-\kappa} | rs \rangle \\ & [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{pi} [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{qj} [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{rk} [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{sl} \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \overline{B}_{ij,kl}^{mn}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}) &= \sum_{pqrs} \langle pq | e^{\kappa} r_{12} \hat{Q}_{12} (\hat{f}_{12} - \epsilon_m - \epsilon_n) r_{12} \hat{Q}_{12} e^{-\kappa} | rs \rangle \\ & [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{pi} [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{qj} [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{rk} [\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{x})]_{sl}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

wobei die zur endlichen Spinorbitalbasis komplementäre Basis (α, β) über die Projektionsoperatoren \hat{P} und \hat{P}' noch zusätzlich von der Überlappungsmatrix \mathbf{S} abhängt:

$$\hat{P}(x = x_0 + \Delta x) = \sum_{pq} |p\rangle S_{pq}^{-1} \langle q| \quad (3.13)$$

bzw.

$$\hat{P}'(x = x_0 + \Delta x) = \sum_{p'q'} |p'\rangle S_{p'q'}^{-1} \langle q'|. \quad (3.14)$$

p', q', \dots bezeichnen dabei der Auxiliärbasis zugehörige Orbitale. Der Balken über V und B zeigt dabei an, dass es sich um bei jeder Geometrie gültige Ausdrücke handelt.

Man beachte, dass im Unterschied zur Formulierung des Hamiltonoperators in der R12-Theorie die Geometrieabhängigkeit nicht in den Operatoren, sondern in den Matrixelementen selbst enthalten ist.

3.1.4 Der R12-Beitrag zum MP2-R12-Hylleraas-Funktional in geometrieunabhängiger Form

In der OMO-Basis kann die Hartree-Fock-Wellenfunktion nach [37] für Abweichungen von der Referenzgeometrie geschrieben werden als

$$|\text{HF}(\mathbf{x})\rangle = \exp(-\kappa) |\text{HF}\rangle. \quad (3.15)$$

Der antisymmetrische Orbitalrotationsoperator ist dabei gegeben als

$$\hat{\kappa} = \sum_{p>q} \kappa_{pq}(\mathbf{x}) (E_{pq} - E_{qp}) = \sum_{p>q} \kappa_{pq}(\mathbf{x}) E_{pq}^-. \quad (3.16)$$

Dabei wird im Folgenden aus Gründen der Einfachheit das Geometrieargument in $\kappa(\mathbf{x})$ weggelassen. Ersetzt man die geometrieunabhängigen Wellenfunktionen und Operatoren

aus dem vorigen Kapitel durch ihre geometrieabhängigen Analoga, so erhält man für den R12-Beitrag zum MP2-R12-Hylleraas-Funktional für Abweichungen von der Referenzgeometrie:

$$E(\mathbf{x}) = \sum_{ij} \left\{ \text{Sp}[\bar{\mathbf{B}}^{ij}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa})\mathbf{D}^{ij}] + 2\bar{\mathbf{V}}^{ij}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa})\tilde{\mathbf{R}}^{ij} \right\}. \quad (3.17)$$

Das Hylleraas-Funktional ist invariant in Bezug auf Rotationen innerhalb derjenigen Blöcke, die ausschließlich besetzte bzw. virtuelle Indizes enthalten. Es ist nicht invariant bezüglich Rotationen zwischen besetzten und virtuellen Orbitalen, bzw. zwischen besetzten eingefrorenen und besetzten aktiven Orbitalen. Die Orbitalrotationsoperatoren lauten somit für den Fall, dass es sich um besetzte aktive und virtuelle Orbitale handelt

$$\kappa = \sum_{ai} \kappa_{ai} E_{ai}^- , \quad (3.18)$$

wenn es sich um besetzte eingefrorene und besetzte aktive Orbitale handelt

$$\kappa = \sum_{iJ} \kappa_{iJ} E_{iJ}^- \quad (3.19)$$

und wenn es sich um besetzte eingefrorene und virtuelle Orbitale handelt

$$\kappa = \sum_{aI} \kappa_{aI} E_{aI}^- . \quad (3.20)$$

3.2 Ableitungen der MP2-R12-Energie

Zur Herleitung eines Ausdrucks für den analytischen Gradienten einer nicht-variationellen Wellenfunktion ist es sinnvoll, vom entsprechenden Lagrangefunktional auszugehen. Man erhält einen vollständig variationellen Ausdruck für die Energie und gelangt so auf einfache Weise zu einem vergleichsweise wenig aufwändigen Verfahren, um den Energiegradienten zu berechnen.

Im Folgenden werden zunächst einmal die allgemeinen Ausdrücke für das Lagrangefunktional und dessen Ableitungen gegeben. Daraus folgen dann die konkreten Formeln für den R12-Beitrag zum MP2-R12-Lagrangefunktional durch Einsetzen.

3.2.1 Das Lagrangefunktional

Man nimmt an, dass die Parameter $\boldsymbol{\kappa}$ der Funktion für die Energie $E(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa})$ durch die in das Lagrangefunktional eingehende Nebenbedingung

$$e(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}) = 0 \quad (3.21)$$

bestimmt werden. Der allgemeine Ausdruck für das Lagrangefunktional lautet dann

$$W(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\zeta}) = E(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}) + \boldsymbol{\zeta} \mathbf{e}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}), \quad (3.22)$$

wobei es sich bei $\boldsymbol{\zeta}$ um die Lagrangemultiplikatoren handelt. Wenn folgende Bedingungen erfüllt sind, ist das Lagrangefunktional variationell in Bezug auf die Lagrangemultiplikatoren $\boldsymbol{\zeta}$ und die Orbitalrotationsparameter $\boldsymbol{\kappa}$:

$$\frac{\partial W(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\zeta})}{\partial \boldsymbol{\zeta}} = \mathbf{e}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}) = \mathbf{0} \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial W(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\zeta})}{\partial \boldsymbol{\kappa}} = \frac{\partial E(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa})}{\partial \boldsymbol{\kappa}} + \boldsymbol{\zeta} \frac{\partial \mathbf{e}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa})}{\partial \boldsymbol{\kappa}} = \mathbf{0}. \quad (3.24)$$

Gleichung 3.23 ist trivialerweise erfüllt. Das Gleichungssystem 3.24 wird im Allgemeinen als Antwortgleichung bezeichnet, aus dem die Lagrangemultiplikatoren $\boldsymbol{\zeta}$ berechnet werden. Die Ableitungen nach \mathbf{x} sind durch

$$\frac{\partial W(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\zeta})}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial E(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa})}{\partial \mathbf{x}} + \boldsymbol{\zeta} \frac{\partial \mathbf{e}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa})}{\partial \mathbf{x}} \quad (3.25)$$

gegeben. Diese Gleichungen sind allgemein gültig und können auf jede Wellenfunktion, die voneinander abhängige Variablen enthält, angewendet werden.

In Abschnitt 3.1.4 wurde ein Ausdruck für die MP2-R12-Energie hergeleitet, der bei allen Geometrien gilt. Zusammen mit den Brillouin-Bedingungen [48] bestimmt er die Energie für alle Geometrien vollständig. In zweiter Quantisierung lassen sich die Brillouin-Bedingungen folgendermaßen schreiben

$$\sum_{ia} \zeta_{ia} \langle \text{HF} | [E_{ia}, \exp(\kappa) H(x) \exp(-\kappa)] | \text{HF} \rangle = 0 \quad (3.26)$$

$$\sum_{Ia} \zeta_{Ia} \langle \text{HF} | [E_{Ia}, \exp(\kappa) H(x) \exp(-\kappa)] | \text{HF} \rangle = 0 \quad (3.27)$$

$$\sum_{Ji} \zeta_{Ji} \langle \text{HF} | [E_{Ji}, \exp(\kappa) H(x) \exp(-\kappa)] | \text{HF} \rangle = 0. \quad (3.28)$$

Für den R12-Beitrag zum MP2-R12-Lagrangefunktional ergibt sich damit

$$\begin{aligned} W(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\zeta}) &= \sum_{ij} \left\{ \text{Sp}[\bar{\mathbf{B}}^{ij}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}) \mathbf{D}^{ij}] + 2\bar{\mathbf{V}}^{ij}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\kappa}) \tilde{\mathbf{R}}^{ij} \right\} \\ &+ \sum_{ia} \zeta_{ia} \langle \text{HF} | [E_{ia}, \exp(\kappa) H(x) \exp(-\kappa)] | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{Ji} \zeta_{Ji} \langle \text{HF} | [E_{Ji}, \exp(\kappa) H(x) \exp(-\kappa)] | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{Ia} \zeta_{Ia} \langle \text{HF} | [E_{Ia}, \exp(\kappa) H(x) \exp(-\kappa)] | \text{HF} \rangle. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Dabei werden die Lagrangemultiplikatoren ζ_{ia}, ζ_{Ia} und ζ_{Ji} eingeführt, die sicherstellen, dass die Brillouin-Bedingungen erfüllt sind. Will man lediglich die Energie eines Systems bestimmen, so ist das Lagrangefunktional von nur geringem Nutzen, da die Nebenbedingungen trivialerweise erfüllt sind, wenn man vorher eine Hartree-Fock-Rechnung durchführt und die so erhaltenen Orbitale für die darauffolgende MP2-R12-Rechnung verwendet. Man erreicht so eine etwas bessere numerische Genauigkeit, durch die sich jedoch der erhöhte rechnerische Aufwand nicht rechtfertigen lässt. Berechnet man dagegen dagegen Ableitungen, so kann man alle Vorteile ausnutzen, die für vollständig variationelle Wellenfunktionen gelten. Insbesondere gilt Wigners $2n + 2$ -Regel für die linearen Parameter ζ .

3.2.2 Gradient

Setzt man das Lagrangefunktional aus Gleichung 3.29 in Gleichung 3.25 ein, so ergibt sich der Gradient zu

$$\begin{aligned}
 W^{(1)} &= \sum_{ij} \left\{ \text{Sp}[\bar{\mathbf{B}}^{ij(1)} \mathbf{D}^{ij}] + 2\bar{\mathbf{V}}^{ij(1)} \tilde{\mathbf{R}}^{ij} \right\} \\
 &+ \sum_{ia} \zeta_{ia} \langle \text{HF} | [E_{ia}, H^{(1)}(x)] | \text{HF} \rangle \\
 &+ \sum_{Ia} \zeta_{Ia} \langle \text{HF} | [E_{Ia}, H^{(1)}(x)] | \text{HF} \rangle \\
 &+ \sum_{Ji} \zeta_{Ji} \langle \text{HF} | [E_{Ji}, H^{(1)}(x)] | \text{HF} \rangle. \tag{3.30}
 \end{aligned}$$

Mit $W^{(1)}$ wird dabei die Ableitung des Lagrangefunctionals W nach den Parametern \mathbf{x} abgekürzt. $\bar{\mathbf{V}}^{ij(1)}$ entspricht $\bar{\mathbf{V}}^{ij}$ aus Gleichung 3.10, wobei in $\bar{\mathbf{V}}^{ij(1)}$ die Zweielektronenintegrale $r_{\mu\nu}^{\kappa\lambda}$ und $g_{\mu\nu}^{\kappa\lambda}$, sowie die Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$ durch ihre jeweiligen Ableitungen ersetzt sind. Genauso enthält $\bar{\mathbf{B}}^{ij(1)}$ die Ableitungen der Zweielektronenintegrale $t_{\mu\nu}^{\kappa\lambda}$ und $r_{\mu\nu}^{\kappa\lambda}$, sowie der Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$. Ab Näherung A' kommen in $\bar{\mathbf{B}}^{ij(1)}$ noch die Ableitungen der Einelektronenintegrale $h_{\mu\nu}$ hinzu, da in den Matrixelementen $[\mathbf{B}^{ij}(A')]_{kl,mn}$ die Orbitalenergien ϵ_i auftreten (Gleichung 2.102). Deutlicher wird die Struktur des Gradienten, wenn man die Matrix $\boldsymbol{\rho}$ einführt

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} 0 & \zeta_{Ij} & \zeta_{Ia} \\ \zeta_{iJ} & \mathcal{D}_{ij} & \zeta_{ia} \\ \zeta_{bJ} & \zeta_{bj} & 0 \end{pmatrix}, \tag{3.31}$$

welche auch als effektive Einteilchendichtematrix bezeichnet wird. Die Diagonalblöcke enthalten die Einelektronendichte \mathcal{D}_{pq} , die ab Näherung A' für den besetzten Diagonalblock ungleich Null ist. Für den Gradienten ergibt sich damit

$$W^{(1)} = J_H[\bar{\mathbf{B}}^{(1)}, \bar{\mathbf{V}}^{(1)}] + \text{Sp}\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}[H^{(1)}] \tag{3.32}$$

Dabei sind in $\overline{\mathbf{B}}^{(1)}$ sind die Ableitungen der Orbitalenergien nicht enthalten. Sie finden sich nun in dem Term $\text{Sp}\rho\mathbf{F}[H^{(1)}]$. Für Näherung A gilt

$$\overline{\mathbf{B}}^{(1)} = \overline{\mathbf{B}}^{(1)}. \quad (3.33)$$

J^{Hyl} steht für das Hylleraasfunktional, die Schreibweise $J^{\text{Hyl}}[\overline{\mathbf{B}}^{(1)}, \overline{\mathbf{V}}^{(1)}]$ bzw. $\rho\mathbf{F}[H^{(1)}]$ bedeutet, dass in den Ausdrücken für das Hylleraasfunktional bzw. die Fockmatrix die Matrizen $\overline{\mathbf{V}}$ und $\overline{\mathbf{B}}'$, bzw. der Hamilton-Operator H durch ihre Ableitungen $\overline{\mathbf{V}}^{(1)}$ und $\overline{\mathbf{B}}^{(1)}$ bzw. $H^{(1)}$ ersetzt sind.

3.2.3 Antwortgleichungen

Um die Antwortgleichungen für den R12-Beitrag zum MP2-R12-Gradienten herzuleiten, setzt man das Lagrangefunktional aus Gleichung 3.29 in den allgemeinen Ausdruck für die Antwortgleichungen des Gleichungssystems 3.24 ein. Man erhält

$$\begin{aligned} \sum_{jb} \zeta_{jb} \langle \text{HF} | [E_{jb}^-, [E_{ai}^-, H]] | \text{HF} \rangle &= - \sum_{mn} \left(\text{Sp}[\mathbf{B}^{mn} \{ [E_{ai}^-, \hat{b}_{12}] \}] \mathbf{D}^{mn} \right. \\ &+ \left. 2\mathbf{V}^{mn} \{ [E_{ai}^-, \hat{v}_{12}] \} \tilde{\mathbf{R}}^{mn} \right) \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} \sum_{Jb} \zeta_{Jb} \langle \text{HF} | [E_{Jb}^-, [E_{aI}^-, H]] | \text{HF} \rangle &= - \sum_{mn} \left(\text{Sp}[\mathbf{B}^{mn} \{ [E_{aI}^-, \hat{b}_{12}] \}] \mathbf{D}^{mn} \right. \\ &+ \left. 2\mathbf{V}^{mn} \{ [E_{aI}^-, \hat{v}_{12}] \} \tilde{\mathbf{R}}^{mn} \right) \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} \sum_{Lk} \zeta_{Lk} \langle \text{HF} | [E_{Lk}^-, [E_{iJ}^-, H]] | \text{HF} \rangle &= - \sum_{mn} \left(\text{Sp}[\mathbf{B}^{mn} \{ [E_{iJ}^-, \hat{b}_{12}] \}] \mathbf{D}^{mn} \right. \\ &+ \left. 2\mathbf{V}^{mn} \{ [E_{iJ}^-, \hat{v}_{12}] \} \tilde{\mathbf{R}}^{mn} \right). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Dabei deutet die Schreibweise $\mathbf{B}^{mn} \{ [E_{rs}^-, \hat{b}_{12}] \}$ bzw. $\mathbf{V}^{mn} \{ [E_{rs}^-, \hat{v}_{12}] \}$ an, dass die Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{V} anstatt mit den Operatoren \hat{b} und \hat{v} aus den Gleichungen 2.54 und 2.53 mit den Größen $\{ [E_{rs}^-, \hat{b}_{12}] \}$ und $\{ [E_{rs}^-, \hat{v}_{12}] \}$ berechnet werden. Zu einer kompakteren Schreibweise gelangt man, wenn man die Matrix \mathbf{A} mit den Elementen

$$A_{pqrs} = \langle \text{HF} | [E_{rs}^-, [E_{pq}^-, H]] | \text{HF} \rangle \quad (3.37)$$

definiert, welche symmetrisch bezüglich der Vertauschung von rs und pq sind. Damit erhält man für die Gleichungen 3.34, 3.35 und 3.36

$$\sum_{jb} A_{aibj} \zeta_{jb} = -J_H \left\{ \mathbf{B} \left\{ [E_{ai}^-, \hat{b}_{12}] \right\}, \mathbf{V} \left\{ [E_{ai}^-, \hat{v}_{12}] \right\} \right\} \quad (3.38)$$

$$\sum_{Jb} A_{aIbJ} \zeta_{Jb} = -J_H \left\{ \mathbf{B} \left\{ [E_{aI}^-, \hat{b}_{12}] \right\}, \mathbf{V} \left\{ [E_{aI}^-, \hat{v}_{12}] \right\} \right\} \quad (3.39)$$

$$\sum_{Lk} A_{iJkL} \zeta_{Lk} = -J_H \left\{ \mathbf{B} \left\{ [E_{iJ}^-, \hat{b}_{12}] \right\}, \mathbf{V} \left\{ [E_{iJ}^-, \hat{v}_{12}] \right\} \right\}. \quad (3.40)$$

Analog zur oben erwähnten Schreibweise $\mathbf{B}^{mn} \{[E_{rs}^-, \hat{b}_{12}]\}$ zeigt die Schreibweise $J^{\text{Hyl.}} \left\{ \mathbf{B} \{[E_{rs}^-, \hat{b}_{12}]\}, \mathbf{V} \{[E_{rs}^-, \hat{v}_{12}]\} \right\}$ an, dass das Hylleraas-Funktional anstatt mit den Matrizen \mathbf{V} und \mathbf{B} mit den Größen $\mathbf{B} \{[E_{rs}^-, \hat{b}_{12}]\}$ und $\mathbf{V} \{[E_{rs}^-, \hat{v}_{12}]\}$ gebildet wird. Die Gleichungen 3.38, 3.39 und 3.40 wurden in dieser Form erstmals von Handy und Schaefer [49] für die Hartree-Fock-Methode hergeleitet und sind auch als Z -Vektor-Gleichungen bekannt.

3.3 Rechnerische Details

Im Folgenden werden die einzelnen R12-Beiträge zum MP2-R12-Gradienten im Detail hergeleitet. Als Grundlage für die Gliederung dieses Abschnitts sei der MP2-R12-Energiegradient in folgender Form betrachtet

$$\frac{dE_{\text{R12}}}{dx} = \sum_{\mu\nu} (\rho_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} - X_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x}) + \sum_{\text{t}} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} d_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{t}} \frac{\partial \langle \mu\nu | \hat{O}_{12}^{\text{t}} | \kappa\lambda \rangle}{\partial x}. \quad (3.41)$$

Dabei wurden im Vergleich zu Gleichung 3.32 Integrale des gleichen Typs zusammengefasst. Im ersten Term sind alle Eielektronenbeiträge zusammengefasst. Der zweite Term wird als Reorthonormierungsterm bezeichnet, er enthält alle Terme, die mit der Ableitung der Überlappungsmatrix multipliziert werden. Im dritten Term schließlich sind alle Zweielektronenbeiträge erfasst, wobei \hat{O}_{12}^{t} einen der drei Zweielektronenoperatoren r_{12} , g_{12} und $[\hat{T}_{12}, r_{12}]$ bezeichnet. Die folgenden Abschnitte befassen sich nun mit diesen drei Termen im Detail.

3.3.1 Ableitung der Ein-Elektronen-Beiträge

R12-Beiträge zu den Z -Vektor-Gleichungen

Um einen expliziten Ausdruck für die Eielektronenbeiträge aus Gleichung 3.41 zu bestimmen, benötigt man einen konkreten Ausdruck für die Elemente der effektiven Einteilchendichtematrix ρ aus Gleichung 3.31. Die Lagrangemultiplikatoren ζ erhält man dabei, wie bereits erwähnt, aus den Z -Vektor-Gleichungen 3.38, 3.39 und 3.40. Um die zu implementierenden Formeln für die R12-Beiträge zu den Z -Vektor-Gleichungen abzuleiten, seien zunächst einmal konkrete Ausdrücke für $\mathbf{B} \{[E_{rs}^-, \hat{b}_{12}]\}$ und $\mathbf{V} \{[E_{rs}^-, \hat{v}_{12}]\}$ hergeleitet. Dazu betrachtet man die Elemente der Matrizen \mathbf{V} und \mathbf{B} aus Gleichung 2.53 bzw. 2.54 in Abhängigkeit von den Orbitalrotationsparametern κ :

$$B_{kl,mn}^{ij}(\kappa) = \langle kl | \exp(\kappa) \hat{b}_{12}^{ij} \exp(-\kappa) | mn \rangle \quad (3.42)$$

$$V_{kl}^{mn}(\kappa) = \langle kl | \exp(\kappa) \hat{v}_{12} \exp(-\kappa) | mn \rangle. \quad (3.43)$$

Für ein beliebiges Matrixelement $\langle pq | \exp(\kappa) \hat{O} \exp(-\kappa) | kl \rangle$ gilt für die Ableitung nach κ

$$\frac{\partial}{\partial \kappa_{tu}} \langle pq | \exp(\kappa) \hat{O} \exp(-\kappa) | kl \rangle = \langle pq | [E_{tu}^-, \hat{O}] | rs \rangle. \quad (3.44)$$

Damit ergibt sich für die Ableitung der Matrizen \mathbf{V} und \mathbf{B} nach κ_{rs} , $\mathbf{V} \{ [E_{rs}^-, \hat{v}_{12}] \}$ und $\mathbf{B} \{ [E_{rs}^-, \hat{v}_{12}] \}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \kappa_{rs}} \langle ij | \exp(\kappa) \hat{v}_{12} \exp(-\kappa) | kl \rangle &= \langle ij | [E_{rs}^-, \hat{v}_{12}] | kl \rangle \\ &= (1 + \hat{\tau}_{ij} \hat{\tau}_{kl}) (\delta_{ri} \langle sj | \hat{v}_{12} | kl \rangle \\ &\quad - \delta_{si} \langle rj | \hat{v}_{12} | kl \rangle + \delta_{rk} \langle ij | \hat{v}_{12} | sl \rangle \\ &\quad - \delta_{sk} \langle ij | \hat{v}_{12} | rl \rangle), \end{aligned} \quad (3.45)$$

sowie

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \kappa_{rs}} \langle ij | \exp(\kappa) \hat{b}_{12} \exp(-\kappa) | kl \rangle &= \langle ij | [E_{rs}^-, \hat{b}_{12}] | kl \rangle \\ &= (1 + \hat{\tau}_{ij} \hat{\tau}_{kl}) (\delta_{ri} \langle sj | \hat{b}_{12} | kl \rangle \\ &\quad - \delta_{si} \langle rj | \hat{b}_{12} | kl \rangle + \delta_{rk} \langle ij | \hat{b}_{12} | sl \rangle \\ &\quad - \delta_{sk} \langle ij | \hat{b}_{12} | rl \rangle). \end{aligned} \quad (3.46)$$

Dabei handelt es sich bei $\hat{\tau}$ um den Permutationsoperator. Nach Abschnitt 3.2.3 erhält man den R12-Beitrag zu den Z -Vektor-Gleichungen, indem man im Hylleraas-Funktional (Gleichung 3.17) die Matrizen \mathbf{V} und \mathbf{B} durch ihre Ableitungen nach κ_{rs} , $\mathbf{V} \{ [E_{rs}^-, \hat{v}_{12}] \}$ und $\mathbf{B} \{ [E_{rs}^-, \hat{b}_{12}] \}$ ersetzt. Die sich ergebenden Ausdrücke unterscheiden sich, analog zur Matrix \mathbf{B} , je nachdem, welche Näherung angewandt wird. Sie seien wie folgt abgekürzt

$$-J_H \left\{ \mathbf{B} \left\{ [E_{rs}^-, \hat{b}_{12}] \right\}, \mathbf{V} \left\{ [E_{rs}^-, \hat{v}_{12}] \right\} \right\} =: I_{rs}. \quad (3.47)$$

Nun können nach Gleichung 3.18 bis 3.20 die Indizes rs in κ_{rs} ein Paar von aktiven besetzten und virtuellen, ein Paar von eingefrorenen besetzten und aktiven besetzten, sowie eines von eingefrorenen besetzten und virtuellen Orbitalen sein. Ersetzt man nun in Gleichung 3.45 und 3.46 κ_{rs} durch κ_{ai} , κ_{aI} und κ_{Ji} und beachtet die jeweiligen Symmetrieeigenschaften der verschiedenen Matrizen, so erhält man die einzelnen Beiträge zu \mathbf{I} . Für die Matrixelemente $[\mathbf{M}^{ij}]_{kl}$ aller benötigten Matrizen gilt dabei

$$[\mathbf{M}^{ij}]_{kl} = [\mathbf{M}^{ji}]_{lk} \quad (3.48)$$

Bei \mathbf{T} , \mathbf{X} , \mathbf{Q} und \mathbf{D} handelt es sich zudem um symmetrische Matrizen.

Zunächst einmal seien die Ableitungen nach κ_{ai} betrachtet. Dann ist rs ein Paar von

aktiven besetzten und virtuellen Orbitalen und es ergeben sich folgende Ausdrücke [50]

$$I_{ai}^{\text{R12/A}} = 4 \sum_l ([\mathbf{TD}]_{al,il} + \mathbf{V}^{al} \cdot \tilde{\mathbf{R}}^{il}) + 4 \sum_{lmn} [\mathbf{V}^{mn}]_{al} [\tilde{\mathbf{R}}^{mn}]_{il} \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} I_{ai}^{\text{R12/A}'} &= A_{ai}^{\text{R12/A}} - 4 \sum_{lmn} (\epsilon_m + \epsilon_n) [\mathbf{XD}^{mn}]_{al,il} \\ &+ 2 \sum_{lmn} (\epsilon_i + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n) [\mathbf{X}]_{al,il} [\mathbf{D}]_{mn,il}, \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} I_{ai}^{\text{R12/B}} &= A_{ai}^{\text{R12/A}'} + 4 \sum_l [\mathbf{QD}]_{al,il} \\ &+ 4 \sum_{pmn} \{(pa|im) + (pi|am)\} \mathbf{XD}_{pn,mn}. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Als nächstes sei nun die Ableitung nach κ_{Ia} betrachtet. Dann ist rs ein Paar von eingefrorenen besetzten und aktiven virtuellen Orbitalen. Man erhält

$$I_{aI}^{\text{R12/A}} = A_{aI}^{\text{R12/A}'} = 0, \quad (3.52)$$

$$I_{aI}^{\text{R12/B}} = 4 \sum_{pmn} \{(pa|Im) + (pI|am)\} \mathbf{XD}_{pn,mn}. \quad (3.53)$$

Die Beiträge, die sich ergeben, wenn rs ein Paar von eingefrorenen besetzten und aktiven besetzten Orbitalen ist, lauten

$$I_{Ji}^{\text{R12/A}} = 4 \sum_l ([\mathbf{TD}]_{Jl,il} + \mathbf{V}^{Jl} \cdot \tilde{\mathbf{R}}^{il}) + 4 \sum_{lmn} [\mathbf{V}^{mn}]_{Jl} [\tilde{\mathbf{R}}^{mn}]_{il} \quad (3.54)$$

$$\begin{aligned} I_{Ji}^{\text{R12/A}'} &= A_{Ji}^{\text{R12/A}} - 4 \sum_{lmn} (\epsilon_m + \epsilon_n) [\mathbf{XD}^{mn}]_{Jl,il} \\ &+ 2 \sum_{lmn} (\epsilon_i + \epsilon_l + \epsilon_m + \epsilon_n) [\mathbf{X}]_{Jl,il} [\mathbf{D}]_{mn,il}, \end{aligned} \quad (3.55)$$

$$I_{Ji}^{\text{R12/B}} = A_{Ji}^{\text{R12/A}'} + 4 \sum_l [\mathbf{QD}]_{Jl,il}. \quad (3.56)$$

Einelektronendichte

Der R12-Beitrag zur MP2-R12-Einelektronendichte rührt von der Ableitung der Fockmatrixelemente nach dem Störparameter α , also z. B. der Verschiebung der Kerne oder dem elektrischen Feld her. Fockmatrixelemente tauchen ab Näherung A' in der Matrix \mathbf{B} auf. Um die Herleitung der Einelektronendichte zu verdeutlichen, sei der Ausdruck für das Hylleraas-Funktional für Näherung A' an dieser Stelle noch einmal explizit aufgeschrieben, diesmal jedoch ohne die Bedingung, dass die besetzten Orbitale Eigenfunktionen des

Fockoperators sind. Es ergibt sich zu

$$\begin{aligned}
 J_H^{A'} &= J_H^A \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{klmno} ([\mathbf{X}]_{mn,ol} f_o^k + [\mathbf{X}]_{mn,ko} f_o^l + f_m^o [\mathbf{X}]_{on,kl} + f_n^o [\mathbf{X}]_{mo,kl}) [\mathbf{D}]_{kl,mn} \\
 &- \sum_{klmnoij} ([\tilde{\mathbf{R}}^{oj}]_{mn} f_o^i + [\tilde{\mathbf{R}}^{io}]_{mn} f_o^j) \mathbf{X}_{mn,kl} [\mathbf{R}^{kl}]_{ij}.
 \end{aligned} \tag{3.57}$$

Leitet man diesen Ausdruck nach α ab, so ergibt sich die Einelektronendichte als Summe derjenigen Beiträge, die mit den Ableitungen der Fockmatrixelemente f_r^s multipliziert werden, ihre Struktur wird aus Gleichung 3.57 bereits deutlich. Sie ergibt sich zu

$$\mathcal{D}_{ok}^{\text{R12/A}} = 0 \tag{3.58}$$

$$\mathcal{D}_{ok}^{\text{R12/A}'} = \mathcal{D}_{ok}^{\text{R12/B}} = \sum_l \left\{ [\mathbf{X}\mathbf{D} + \mathbf{D}\mathbf{X}]_{ol,kl} - 2\tilde{\mathbf{R}}^{ol} \cdot \mathbf{X}\mathbf{R}^{kl} \right\}. \tag{3.59}$$

3.3.2 Reorthonormierungsterm

Die Herleitung des Reorthonormierungsterms sei anhand des Matrixelementes $\bar{V}_{ij}^{kl}(\mathbf{x})$ aus Gleichung 3.10 beispielhaft betrachtet.

Dazu sei zunächst einmal die die Ableitung der Verknüpfungsmatrix $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(x)$ betrachtet. Entwickelt man sie um x_0 herum, so erhält man

$$\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(x_0 + \Delta x) = \mathbf{1} - \frac{1}{2} \mathbf{S}^{(1)}(x_0) \Delta x + \dots \tag{3.60}$$

Daraus ergibt sich

$$\left. \frac{\partial \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(x)}{\partial x} \right|_{x=x_0} = -\frac{1}{2} \mathbf{S}^{(1)}(x_0). \tag{3.61}$$

Sammelt man nun die Ableitungen der Zweielektronenintegrale, sowie diejenigen Ableitungen der Überlappungsmatrix \mathbf{S} , die von den Ableitungen des Projektionsoperators herrühren, in $V_{ijkl}^{(1)}$, so erhält man für die Ableitung der Matrixelemente $\bar{V}_{ijkl}(\mathbf{x})$ an der Stelle $x = x_0$:

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial \bar{V}_{ijkl}}{\partial x} \right|_{x=x_0} &= V_{ijkl}^{(1)} - \frac{1}{4} \left[\sum_p S_{ip}^{(1)} \langle pj | \hat{v}_{12} | kl \rangle + \sum_q S_{jq}^{(1)} \langle iq | \hat{v}_{12} | kl \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \sum_r S_{rk}^{(1)} \langle ij | \hat{v}_{12} | rl \rangle + \sum_s S_{sl}^{(1)} \langle ij | \hat{v}_{12} | ks \rangle \right].
 \end{aligned} \tag{3.62}$$

Man führt nun folgende, kompaktere Schreibweise ein

$$\begin{aligned}
 \{S^{(1)}, V\}_{ijkl} &= \sum_p S_{ip}^{(1)} \langle pj | \hat{v}_{12} | kl \rangle + \sum_q S_{jq}^{(1)} \langle iq | \hat{v}_{12} | kl \rangle \\
 &+ \sum_r S_{rk}^{(1)} \langle ij | \hat{v}_{12} | rl \rangle + \sum_s S_{sl}^{(1)} \langle ij | \hat{v}_{12} | ks \rangle
 \end{aligned} \tag{3.63}$$

und erhält so für die Ableitungen der Matrizen \mathbf{V} und entsprechend \mathbf{B}

$$\left. \frac{\partial \bar{V}_{ijkl}}{\partial x} \right|_{x=x_0} = V_{ijkl}^{(1)} - \frac{1}{4} \{S^{(1)}, V\}_{ijkl}. \quad (3.64)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{B}_{ijkl}}{\partial x} \right|_{x=x_0} = B_{ijkl}^{(1)} - \frac{1}{4} \{S^{(1)}, B\}_{ijkl}. \quad (3.65)$$

Im Folgenden seien die Ableitungen der Projektionsoperatoren nach x betrachtet. In einer nicht orthogonalen Basis gilt $S_{pq} \neq \delta_{pq}$, was zu folgenden Gleichungen für die Projektionsoperatoren \hat{P} und \hat{P}' führt, die hier der Übersichtlichkeit wegen noch einmal wiederholt seien

$$\hat{P}(x) = \sum_{pq} |p\rangle S_{pq}^{-1}(x) \langle q| \quad (3.66)$$

$$\hat{P}'(x) = \sum_{p'q'} |p'\rangle S_{p'q'}^{-1}(x) \langle q'|. \quad (3.67)$$

Entwickelt man $\mathbf{S}^{-1}(x)$ in einer Reihe um $x = x_0$

$$\mathbf{S}^{-1}(x_0 + \Delta x) = \mathbf{1} - \mathbf{S}^{(1)}(x_0) \Delta x + \dots \quad (3.68)$$

und leitet nach x ab, so ergibt sich für die Ableitung des Projektionsoperatoren \hat{P} und \hat{P}' an der Stelle $x = x_0$ unter der Voraussetzung, dass nur die Ableitung der Überlappungsmatrix betrachtet wird

$$\left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_{x=x_0} = - \sum_{pq} |p\rangle S_{pq}^{(1)}(x_0) \langle q| \quad (3.69)$$

$$\left. \frac{\partial P'}{\partial x} \right|_{x=x_0} = - \sum_{p'q'} |p'\rangle S_{p'q'}^{(1)}(x_0) \langle q'|. \quad (3.70)$$

Die Ableitungen der Orbitale $|p\rangle$ und $\langle q|$ werden dabei im Zuge der Ableitungen der Zweielektronenintegrale betrachtet. Damit ergibt sich für die Ableitung des genäherten \hat{Q}_{12} :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} (1 - P_1 P_2' - P_1' P_2 + P_1 P_2) &= \sum_{pqr'} S_{pq}^{(1)} (|pr'\rangle \langle qr'| + |r'p\rangle \langle r'q|) \\ &- \sum_{pqr} S_{pq}^{(1)} (|rp\rangle \langle rq| + |pr\rangle \langle qr|) \\ &+ \sum_{r'p'q'} S_{p'q'}^{(1)} (|p'r\rangle \langle q'r| + |rp'\rangle \langle r'q'|). \end{aligned} \quad (3.71)$$

Ist die Orbitalbasis gleich der Auxiliärbasis, so vereinfacht sich Gleichung 3.71 zu

$$\frac{\partial}{\partial x} (1 - P_1 P_2) = \sum_{pqr} S_{pq}^{(1)} (|pr\rangle \langle qr| + |rp\rangle \langle rq|). \quad (3.72)$$

Ausgehend von Gleichung 3.32 gliedert sich der Reorthonormierungsterm in zwei Teile. Der eine ergibt sich, wie oben beschrieben, aus dem ersten Term von Gleichung 3.32, der zweite ergibt sich aus dem zweiten Term dieser Gleichung und hängt von ζ ab. Letzterer hat dieselbe Struktur wie im Falle von MP2, man erhält ihn, indem man ζ^{MP2} durch $\zeta^{\text{MP2-R12}} = \zeta^{\text{MP2}} + \zeta^{\text{R12}}$ in den entsprechenden Gleichungen ersetzt. Man sammelt nun alle Terme, die mit der Ableitung der Überlappungsmatrix multipliziert werden und die nicht von ζ abhängen, in der Matrix $\bar{\mathbf{X}}$, wobei sich der gesamte Reorthonormierungsterm zu $\mathbf{X} = \bar{\mathbf{X}} + \tilde{\mathbf{X}}$ ergibt und $\tilde{\mathbf{X}}$ alle Terme enthält, die von ζ abhängen. Unter der Bedingung, dass die Orbitalbasis gleich der Auxiliärbasis ist, erhält man für Näherung A für den Fall, dass es sich bei den Indizes pq um ein Paar eingefrorener, besetzter Orbitale handelt

$$\bar{X}_{IJ} = \sum_{mnlq} 4 \left(r_{mn}^{Iq} g_{Jq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} + r_{mn}^{Jq} g_{Iq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} \right) + 2 \left(r_{mn}^{Iq} t_{Jq}^{kl} D_{kl}^{mn} + r_{mn}^{Jq} t_{Iq}^{kl} D_{kl}^{mn} \right). \quad (3.73)$$

Bezeichnet pq ein eingefrorenes besetztes und ein aktives besetztes Orbital, so erhält man

$$\begin{aligned} \bar{X}_{Ji} &= \sum_{mnlq} 4 \left(r_{mn}^{Jq} g_{iq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} + r_{mn}^{iq} g_{Jq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} \right) + 2 \left(r_{mn}^{Jq} t_{iq}^{kl} D_{kl}^{mn} + r_{mn}^{iq} t_{Jq}^{kl} D_{kl}^{mn} \right) \\ &+ \sum_{mklpq} 4 \left(r_{mj}^{pq} g_{pq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mi} + r_{kl}^{pq} g_{pq}^{mj} \tilde{R}_{mi}^{kl} \right) + 4 r_{mj}^{pq} t_{pq}^{kl} D_{kl}^{mi}, \end{aligned} \quad (3.74)$$

im Falle eines virtuellen und eines eingefrorenen besetzten Orbitals ergibt sich

$$\bar{X}_{aI} = \sum_{mnlq} 4 \left(r_{mn}^{aq} g_{Iq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} + r_{mn}^{Iq} g_{aq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} \right) + 2 \left(r_{mn}^{aq} t_{Iq}^{kl} D_{kl}^{mn} + r_{mn}^{Iq} t_{aq}^{kl} D_{kl}^{mn} \right). \quad (3.75)$$

Im Falle zweier aktiver besetzter Orbitale ergibt sich

$$\begin{aligned} \bar{X}_{ij} &= \sum_{mnlq} 4 \left(r_{mn}^{iq} g_{jq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} + r_{mn}^{jq} g_{iq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} \right) + 2 \left(r_{mn}^{iq} t_{jq}^{kl} D_{kl}^{mn} + r_{mn}^{jq} t_{iq}^{kl} D_{kl}^{mn} \right) \\ &+ \sum_{mklpq} 4 \left(r_{mi}^{pq} g_{pq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mj} + r_{kl}^{pq} g_{pq}^{mi} \tilde{R}_{mj}^{kl} \right) + 4 r_{mi}^{pq} t_{pq}^{kl} D_{kl}^{mj}. \end{aligned} \quad (3.76)$$

Handelt es sich um ein virtuelles und ein besetztes aktives Orbital, so erhält man

$$\begin{aligned} \bar{X}_{ai} &= \sum_{mnlq} 4 \left(r_{mn}^{aq} g_{iq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} + r_{mn}^{iq} g_{aq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} \right) + 2 \left(r_{mn}^{aq} t_{iq}^{kl} D_{kl}^{mn} + r_{mn}^{iq} t_{aq}^{kl} D_{kl}^{mn} \right) \\ &+ \sum_{mklpq} 4 \left(r_{ma}^{pq} g_{pq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mi} + r_{kl}^{pq} g_{pq}^{ma} \tilde{R}_{mi}^{kl} \right) + 4 r_{ma}^{pq} t_{pq}^{kl} D_{kl}^{mi}, \end{aligned} \quad (3.77)$$

im Falle zweier virtueller Orbitale ergibt sich

$$\bar{X}_{ab} = \sum_{mnlq} 4 \left(r_{mn}^{aq} g_{bq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} + r_{mn}^{bq} g_{aq}^{kl} \tilde{R}_{kl}^{mn} \right) + 2 \left(r_{mn}^{aq} t_{bq}^{kl} D_{kl}^{mn} + r_{mn}^{bq} t_{aq}^{kl} D_{kl}^{mn} \right). \quad (3.78)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der nicht symmetrische Teil von $X_{ai}^{\text{R12/A}}$ gleich dem R12-Beitrag zu den Z-Vektor-Gleichungen $A_{ai}^{\text{R12/A}}$ ist. In anderen Herleitungen [51] wird dieser Beitrag durch geschicktes Einsetzen der Z-Vektor-Gleichungen aus dem Reorthonormierungsterm eliminiert.

3.3.3 Ableitung der Zweielektronen-Beiträge

In diesem Abschnitt soll näher auf die expliziten Ausdrücke zur Berechnung der Zweielektronen-Beiträge zum R12-Beitrag des MP2-R12-Gradienten eingegangen werden. Sie wurden größtenteils von C. Villani implementiert.

Zweielektronendichte

Die Zweielektronendichten ergeben sich in der MO-Basis zu

$$d_{pmqn}^v = -2 \sum_{kl} \tilde{R}_{mn}^{kl} r_{kl}^{pq} \quad (3.79)$$

$$d_{pmqn}^r = - \sum_{kl} (D_{mn}^{kl} t_{kl}^{pq} + 2\tilde{R}_{mn}^{kl} g_{pq}^{kl})$$

$$d_{pmqn}^u = -2 \sum_{kl} D_{mn}^{kl} r_{kl}^{pq} \quad (3.80)$$

wobei d_{pmqn}^v mit g_{mn}^{pq} , d_{pmqn}^r mit r_{mn}^{pq} und d_{pmqn}^u mit t_{mn}^{pq} multipliziert wird.

Ableitung der Zwei-Elektronen-Integrale

Allgemein gilt für die Ableitung eines Integrals in Bezug auf die Position eines Kernes N :

$$\begin{aligned} \frac{d(\alpha\beta|\hat{O}|\gamma\delta)}{dN_\xi} &= \delta_{AN} \frac{d(\alpha\beta|\hat{O}|\gamma\delta)}{dA_\xi} + \delta_{BN} \frac{d(\alpha\beta|\hat{O}|\gamma\delta)}{dB_\xi} \\ &+ \delta_{CN} \frac{d(\alpha\beta|\hat{O}|\gamma\delta)}{dC_\xi} + \delta_{DN} \frac{d(\alpha\beta|\hat{O}|\gamma\delta)}{dD_\xi}, \end{aligned} \quad (3.81)$$

wobei $\xi = \{x, y, z\}$ eine kartesische Koordinate und $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ kartesische Gaußfunktionen in der üblichen Form [52]

$$\alpha \equiv G_{ijk}(\mathbf{r}, a, \mathbf{A}) = (x - A_x)^i (y - A_y)^j (z - A_z)^k e^{-a[(x-A_x)^2 + (y-A_y)^2 + (z-A_z)^2]}, \quad (3.82)$$

bezeichnen. Folgt man der Methode von McMurchie und Davidson [52], so kann man ein Produkt kartesischer Gaußfunktionen exakt in Hermite-Polynome Λ_{tuv} entwickeln

$$G_{ijk}(\mathbf{r}, a, \mathbf{A}) G_{lmn}(\mathbf{r}, b, \mathbf{B}) = \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;0} E_u^{jm;0} E_v^{kn;0} \Lambda_{tuv}(\mathbf{r}, p, \mathbf{P}). \quad (3.83)$$

Dabei gilt

$$\mathbf{P} = \frac{a}{p} \mathbf{A} + \frac{b}{p} \mathbf{B} \quad \text{and} \quad p = a + b. \quad (3.84)$$

Die Berechnung von Integralen über den Operator r_{12}^{-1} und ihrer Ableitungen sind im Dalton-Programmpaket seit vielen Jahren implementiert. Sie basiert auf der Rekursionsbeziehung

$$\frac{dG_{ijk}}{dA_x} = 2aG_{i+1,j,k} - iG_{i-1,j,k}, \quad (3.85)$$

Die Berechnung von Ableitungen von Integralen über den Operator r_{12} erfolgt auf dieselbe Weise. Neu ist die Ableitung der Integrale über den Operators $[\hat{T}_1, r_{12}]$. Die nicht differenzierten Integrale werden nach der Formel

$$(\alpha\beta|[\hat{T}_1, r_{12}]|\gamma\delta) = \left(\frac{b-a}{a+b}\right) (\alpha\beta|r_{12}^{-1}|\gamma\delta) - \nabla_P \nabla_R (\alpha\beta|r_{12}|\gamma\delta) \quad (3.86)$$

berechnet [39], wobei $\mathbf{R} = \mathbf{A} - \mathbf{B}$. Beachtet man, dass Folgendes gilt

$$\frac{\partial}{\partial A_x} = \frac{a}{p} \frac{\partial}{\partial P_x} + \frac{\partial}{\partial R_x}, \quad (3.87)$$

und dass die Entwicklungskoeffizienten nur von R_x abhängen

$$\frac{\partial E_t^{il;n}}{\partial R_x} = E_t^{il;n+1}, \quad (3.88)$$

während die Hermite-Polynome Λ_t nur von P_x abhängen

$$\frac{\partial \Lambda_t}{\partial P_x} = \Lambda_{t+1}, \quad (3.89)$$

so erhält man

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial A_x} \left[\nabla_P \nabla_R \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;0} E_u^{jm;0} E_v^{kn;0} (\Lambda_{tuv} | r_{12} | \gamma \delta) \right] = \\
 & \frac{\partial}{\partial A_x} \left[\sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;1} E_u^{jm;0} E_v^{kn;0} (\Lambda_{t+1,uv} | r_{12} | \gamma \delta) + \right. \\
 & \quad \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;0} E_u^{jm;1} E_v^{kn;0} (\Lambda_{t,u+1,v} | r_{12} | \gamma \delta) + \\
 & \quad \left. \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;0} E_u^{jm;0} E_v^{kn;1} (\Lambda_{t,u,v+1} | r_{12} | \gamma \delta) \right] = \\
 & \frac{a}{p} \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;1} E_u^{jm;0} E_v^{kn;0} (\Lambda_{t+2,u,v} | r_{12} | \gamma \delta) + \\
 & \quad \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;2} E_u^{jm;0} E_v^{kn;0} (\Lambda_{t+1,u,v} | r_{12} | \gamma \delta) + \\
 & \frac{a}{p} \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;0} E_u^{jm;1} E_v^{kn;0} (\Lambda_{t+1,u+1,v} | r_{12} | \gamma \delta) + \\
 & \quad \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;1} E_u^{jm;1} E_v^{kn;0} (\Lambda_{t,u+1,v} | r_{12} | \gamma \delta) + \\
 & \frac{a}{p} \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;0} E_u^{jm;0} E_v^{kn;1} (\Lambda_{t+1,u,v+1} | r_{12} | \gamma \delta) + \\
 & \quad \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;1} E_u^{jm;0} E_v^{kn;1} (\Lambda_{t,u,v+1} | r_{12} | \gamma \delta). \tag{3.90}
 \end{aligned}$$

Man kann also die Ableitung der Integrale des Operators $[\hat{T}_1, r_{12}]$ aus Integralen über r_{12}^{-1} und r_{12} berechnen. Die Entwicklungskoeffizienten $E^{il;2}$ werden nach der Rekursionsformel

$$E^{i+1,j;n} = \frac{1}{2p} E_{t-1}^{ij;n} - \frac{b}{p} (R_x E^{ij;n} + n E_t^{ij;n-1}) + (t+1) E_{t+1}^{ij;n} \tag{3.91}$$

mit den Anfangswerten

$$E_0^{00;0} = \exp\left(-\frac{ab}{p} R_x^2\right) \quad \text{and} \quad E_0^{00;n+1} = -\frac{2ab}{p} (R_x E_0^{00;n} + n E_0^{00;n-1}) \tag{3.92}$$

berechnet. Für die Berechnung der Ableitungen in Bezug auf Verschiebung des Kernes B ergeben sich ähnliche Formeln, wenn man beachtet, dass

$$\frac{\partial}{\partial B_x} = \frac{b}{p} \frac{\partial}{\partial P_x} - \frac{\partial}{\partial R_x}. \tag{3.93}$$

Die Ableitungen in Bezug auf die Verschiebung der Kerne C und D erhält man aus der Überlegung, dass der Operator mit allen Termen des ersten Elektrons kommutiert, beispielsweise

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial C_x} & \left[\nabla_P \nabla_R \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;0} E_u^{jm;0} E_v^{kn;0} (\Lambda_{tuv} | r_{12} | \gamma \delta) \right] = \\
 & \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;1} E_u^{jm;0} E_v^{kn;0} (\Lambda_{t+1,uv} | r_{12} | \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_x} \right) \delta) + \\
 & \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;0} E_u^{jm;1} E_v^{kn;0} (\Lambda_{t,u+1,v} | r_{12} | \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_x} \right) \delta) + \\
 & \sum_{t=0}^{i+l} \sum_{u=0}^{j+m} \sum_{v=0}^{k+n} E_t^{il;0} E_u^{jm;0} E_v^{kn;1} (\Lambda_{t,u,v+1} | r_{12} | \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_x} \right) \delta). \tag{3.94}
 \end{aligned}$$

4 Rechnerischer Aufwand

4.1 Eigenschaften erster Ordnung

Für die Berechnung der Einelektronenterme ist vor allem die Konstruktion der Intermediate I_{ai} und I_{Ji} rechenintensiv. Die benötigten Intermediate sind zwar dieselben wie die, die für die Berechnung der MP2-R12-Energie gebraucht werden, sie tragen jedoch andere Indizes. Für die Berechnung der MP2-R12-Energie werden die Größen \mathbf{T} , \mathbf{V} , \mathbf{X} und \mathbf{Q} mit vier Indizes, die aktive besetzte Orbitale bezeichnen, benötigt. Für die Berechnung der Einelektronenterme des Gradienten braucht man für die Konstruktion von I_{ai} entsprechend den Gleichungen 3.49, 3.50 und 3.51 die Matrixelemente

$$[\mathbf{T}]_{al,mn}, [\mathbf{V}^{al}]_{mn}, [\mathbf{V}^{mn}]_{al}, [\mathbf{X}]_{al,mn}, [\mathbf{Q}]_{al,mn}. \quad (4.1)$$

Diese Intermediate tragen einen virtuellen Index. Auf dieselbe Art tragen Gleichungen 3.54, 3.55 und 3.56 zufolge Intermediate mit einem eingefrorenen besetzten Index zu I_{Ji} bei. Im Folgenden sei nun die Komponente $[\mathbf{V}^{mn}]_{al}$ des Vektors $[\mathbf{V}^{mn}]$ betrachtet

$$\begin{aligned} [\mathbf{V}^{mn}]_{al} \approx & \delta_{ma}\delta_{nl} + \sum_{pq} \langle al|r_{12}|pq\rangle \langle pq|r_{12}^{-1}|mn\rangle \\ & - \sum_{pq'} \{ \langle al|r_{12}|pq'\rangle \langle pq'|r_{12}^{-1}|mn\rangle + \langle la|r_{12}|pq'\rangle \\ & \times \langle pq'|r_{12}^{-1}|nm\rangle \}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die Summe über q' läuft dabei über die Auxiliärbasis. Die Komponente 4.2 bekommt man leicht über das Intermediat $[\mathbf{V}^{mn}]_{\kappa l}$, wobei κ , genau wie $\lambda', \mu, \nu \dots$ ein Index aus der AO-Basis ist. Es wird auf integral-direkte Art berechnet, indem partiell transformierte Zweielektronenintegrale über den Operator r_{12} mit Zweielektronenintegralen über den Operator r_{12}^{-1} multipliziert werden, die teilweise in die AO-Basis zurücktransformiert wurden

$$G_{\mu\nu,mn} = \sum_{pq} C_{\mu p} C_{\nu q} \langle pq|r_{12}^{-1}|mn\rangle \quad (4.3)$$

$$G_{\mu\nu',mn} = \sum_{pq'} C_{\mu p} C_{\nu' q'} \langle pq'|r_{12}^{-1}|mn\rangle. \quad (4.4)$$

Wird die CABS-Näherung angewandt, so muss beachtet werden, dass die Matrix, die die MO-Koeffizienten enthält, nicht mehr blockdiagonal ist. Für $G_{\mu\nu,mn}$ gilt dann

$$\begin{aligned} G_{\mu\nu,mn} &= \sum_{pq} C_{\mu p} C_{\nu q} \langle pq | r_{12}^{-1} | mn \rangle + \sum_{p'q} C_{\mu p'} C_{\nu q} \langle p'q | r_{12}^{-1} | mn \rangle \\ &+ \sum_{pq'} C_{\mu p} C_{\nu q'} \langle pq' | r_{12}^{-1} | mn \rangle. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Damit erhält man für das Intermediat $[\mathbf{V}^{mn}]_{\kappa l}$

$$\begin{aligned} [\mathbf{V}^{mn}]_{\kappa l} &\approx S_{m\kappa} \delta_{nl} + \sum_{\mu\nu} \langle \kappa l | r_{12} | \mu\nu \rangle G_{\mu\nu,mn} \\ &- \sum_{\mu\nu'} \{ \langle \kappa l | r_{12} | \mu\nu' \rangle G_{\mu\nu',mn} \\ &+ \langle l\kappa | r_{12} | \mu\nu' \rangle G_{\mu\nu',nm} \}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Es ist offensichtlich, dass die Vektorkomponenten $[\mathbf{V}^{al}]_{mn}$ auf die gleiche Art und Weise berechnet werden können, indem man die Operatoren r_{12} und r_{12}^{-1} vertauscht. Die rücktransformierten Integrale über den Operator r_{12} , die zur Berechnung von $[\mathbf{V}^{\kappa l}]_{mn}$ notwendig sind, wurden im Rahmen der Entwicklung des CC2- und CCSD(R12)-Ansatzes von H. Fliegl *et al.* [53–55] implementiert.

Es seien nun die restlichen Matrixelemente aus Gleichung 4.1 betrachtet. Zur Berechnung des Matrixelementes $[\mathbf{T}]_{al,mn}$ braucht man aufgrund der Symmetrisierung (Gleichung 2.73) nicht nur die Rücktransformation der Integrale über den Operator r_{12} , sondern auch die Rücktransformation der Integrale über den antihermiteschen Operator $[\hat{T}_{12}, r_{12}]$. Damit müssen zusätzlich zur Energieberechnung drei Rücktransformationen ausgeführt werden, um die Eigenschaften erster Ordnung im Rahmen von Näherung A zu berechnen. Dazu kommt, dass im Zuge der Berechnung von $[\mathbf{V}^{\kappa l}]_{mn}$ und $[\mathbf{T}]_{al,mn}$ noch einmal die r_{12}^{-1} - bzw. die r_{12} - Integrale berechnet werden müssen. Anschließend muss der Index μ in einen virtuellen und gegebenenfalls in einen eingefrorenen Index transformiert werden. Die so erhaltenen Intermediate werden schließlich zur rechten Seite der Z -Vektor-Gleichung zusammengesetzt. Die Zeiten für diese Schritte sind in Tabelle 4.1 für das Wasserdimer in einer cc-pVQZ Basis zusammengefasst. Daraus wird ersichtlich, dass der Hauptanteil der Zeit, die für die Berechnung der Eigenschaften erster Ordnung gebraucht wird, für die Berechnung der einindextransformierten Integrale über r_{12} und r_{12}^{-1} verwendet wird. Insgesamt ergibt sich in Näherung A für das in Tabelle 4.1 gezeigte Beispiel bei einem Rechenaufwand von ca. 8 Stunden für die Berechnung des R12-Beitrags zur MP2-R12-Energie ein zusätzlicher Aufwand von ca. 2 Stunden 45 Minuten für die Berechnung der Eielektronenterme.

Die Matrixelemente $[\mathbf{X}]_{al,mn}$ werden analog zu Gleichung 4.6 berechnet. Man multipliziert partiell transformierte Zweielektronenintegrale über den Operator r_{12} mit rücktransformierten Integralen über den Operator r_{12} . Auch hierfür ist eine erneute Berechnung der Integrale über den Operator r_{12} nötig.

Abschließend seien die Matrixelemente $[\mathbf{Q}]_{al,mn}$ betrachtet. Es gilt

$$[\mathbf{Q}]_{al,mn} = \frac{1}{2} \{ [\mathbf{X}]_{a^{\circ}l,mn} + [\mathbf{X}]_{al^{\circ},mn} + [\mathbf{X}]_{al,m^{\circ}n} + [\mathbf{X}]_{al,mn^{\circ}} \}. \quad (4.7)$$

Tabelle 4.1: Zeiten, die für die Berechnung der verschiedenen Terme des R12-Beitrags zur MP2-R12-Energie und zum Einelektronenbeitrag des MP2-R12-Gradienten benötigt werden, am Beispiel des Wasserdimers in einer cc-pVQZ-Basis bei eingefrorenen 1s-Orbitalen. Gerechnet wurde mit einem AMD Opteron 280 Prozessor bei einer Frequenz von 2400 MHz auf einer SAS Festplatte.

Eielektronenbeiträge	Zeit
Rücktransformation der Integrale $\langle ij r_{12} pq\rangle$ in die AO-Basis	20 s
Rücktransformation der Integrale $\langle ij^\circ r_{12} pq\rangle$ in die AO-Basis	30 s
Rücktransformation der Integrale $\langle i^\circ j r_{12} pq\rangle$ in die AO-Basis	30 s
Rücktransformation der Integrale $\langle ij r_{12}^{-1} pq\rangle$ in die AO-Basis	22 s
Rücktransformation der Integrale $\langle ij [\hat{T}_{12}, r_{12}] pq\rangle$ in die AO-Basis	25 s
Berechnung von $\langle \kappa l r_{12} \mu\nu\rangle^1$	1 h 15 min
Berechnung von $[\mathbf{V}^{\kappa l}]_{mn}^2$	3 min
Transformation von μ nach a	vernachlässigbar
Zusammensetzen der rechten Seite der Z-Vektor-Gleichungen	vernachlässigbar
<hr/>	
Energie	
<hr/>	
Berechnung von $\langle ij [\hat{T}_{12}, r_{12}] pq\rangle$	5 h 30 min
Berechnung von $\langle ij r_{12}^{-1} pq\rangle$	1 h 15 min
Berechnung von $\langle ij r_{12} pq\rangle$	1 h 15 min
Berechnung von $\langle i^\circ j r_{12} pq\rangle$	1 h 15 min

¹ Muss für Näherung A verglichen mit der bloßen Energieberechnung zur Berechnung der Einelektronenbeiträge zusätzlich zwei Mal, für Näherung B zusätzlich vier Mal durchgeführt werden.

² Muss für Näherung A vier, für Näherung B acht Mal durchgeführt werden.

Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung 4.7 kann aus den Matrixelementen $[\mathbf{X}]_{\kappa l, mn}$ berechnet werden, da in der Hybridnäherung [40] die Orbitale ϕ_α° in der Orbitalbasis $\{\phi_\kappa\}$ berechnet werden.

$$\phi_a^\circ = \sum_p \phi_p K_{pa}; \quad K_{pa} = \sum_i (pi|ia) + \sum_I (pI|Ia). \quad (4.8)$$

Den zweiten Term erhält man, indem man die Zweielektronenintegrale über den Operator r_{12} partiell mit den Molekülorbitalkoeffizienten ϕ_l° transformiert, den dritten und vierten, indem man diejenigen Integrale über den Operator r_{12} in die AO-Basis zurücktransformiert, die einen Index tragen, der eines der intermediären Orbitale ϕ_m° oder ϕ_n° bezeichnet. Es müssen also für die Berechnung von Eigenschaften erster Ordnung in Näherung B zwei zusätzliche Rücktransformationen ausgeführt werden. Darüber hinaus benötigt man für die Konstruktion der Intermediate $[\mathbf{X}]_{al, m^\circ n}$ und $[\mathbf{X}]_{al, mn^\circ}$ jeweils die erneute Berechnung der Integrale $r_{\gamma\delta}^{\alpha j}$. Damit ergibt sich für die Berechnung der Eigenschaften erster Ordnung für Näherung B ein zusätzlicher Rechenaufwand von ca. 5 Stunden 30 Minuten bei einem Zeitaufwand von ca. 9 Stunden 15 Minuten für die Berechnung des R12-Beitrags zur MP2-R12/B-Energie.

4.2 Gradienten

Zu Beginn einer jeden Berechnung des R12-Beitrags zum analytischen MP2-R12-Gradienten werden die Zweielektronendichten berechnet und auf der Festplatte gespeichert. Die Rücktransformation in die AO-Basis und die Berechnung der Ableitung der AO-Integrale erfolgt “on the fly“ für geschickt gewählte Sätze von Basisfunktionen. Schematisch lässt sich dies folgendermaßen darstellen:

```

Schleife über  $\mu\nu$  Blöcke
  Schleife über  $\mu$ 
    Schleife über  $\nu$ 
      Schleife über  $o = v, r, u$ 
        Schleife über  $\kappa\lambda$  Blöcke
          Schleife über  $\kappa$ 
            Schleife über  $\lambda$ 
              lese  $d_{pmqn}^o$  von der Festplatte
              transformiere zurück nach  $d_{pm\kappa\lambda}^o$ 
            Ende der Schleife über  $\lambda$ 
          Ende der Schleife über  $\kappa$ 
          transformiere zurück nach  $d_{\mu\nu\kappa\lambda}^o$ 
          berechne die Ableitung der  $(\mu\nu|o|\kappa\lambda)$  Integrale
          addiere das Produkt zum Gradienten
        Ende der Schleife über  $\kappa\lambda$ 
      Ende der Schleife über  $v, r, u$ 
    Ende der Schleife über  $\nu$ 
  Ende der Schleife über  $\mu$ 
Ende der Schleife über  $\mu\nu$ 

```

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Berechnung der Zweielektronenbeiträge des R12-Beitrags zum MP2-R12-Gradienten

Die Implementierung folgt damit der in Referenz [56] beschriebenen. Im Vergleich zu einer Gradientenberechnung mit Hilfe der MP2-Methode müssen statt der Ableitung nur eines Integraltyps nun die Ableitungen von insgesamt drei Integraltypen berechnet und mit den entsprechenden Dichten multipliziert werden. Darüber hinaus sind die Ableitungen der Integrale über den Operator $[\hat{T}_1, r_{12}]$ komplizierter als die der Integrale über die Operatoren r_{12} und r_{12}^{-1} . Nach Gleichung 3.90 ist für die erste Ableitung der Integrale über den Operator $[\hat{T}_1, r_{12}]$ die Berechnung von r_{12} -Integralen erforderlich, deren höchste Drehimpulsquantenzahl um eins höher ist als die derjenigen Integrale, die zur Berechnung der Integrale über den Operator $[\hat{T}_1, r_{12}]$ gebraucht wird. Darüber hinaus braucht

Tabelle 4.2: Zeiten, die für die Berechnung der verschiedenen Terme des Zweielektronenbeitrags zum R12-Beitrag des MP2-R12-Gradienten benötigt werden am Beispiel des Wasserdimers in einer cc-pVQZ-Basis. Gerechnet wurde mit einem AMD Opteron 280 Prozessor bei einer Frequenz von 2400 MHz auf einer SAS Festplatte.

	Zeit
Berechnung der Ableitung der AO-Integrale über r_{12}	1 h 15 min
Berechnung der Ableitung der AO-Integrale über g_{12}	1 h 15 min
Berechnung der Ableitung der AO-Integrale über $[\hat{T}_1, r_{12}]$	4 h 15 min
Berechnung des Reorthonormierungsterms	3 min
Berechnung der Zweielektronendichten und Transformation in die AO Basis	3 min
Lesen bzw. Schreiben der Zweielektronendichten	5 min

man nun, ebenfalls nach Gleichung 3.90, die zweiten Ableitungen der Entwicklungskoeffizienten $E^{il;2}$, während für die Berechnung der Integrale über $[\hat{T}_1, r_{12}]$ nur $E^{il;0}$ and $E^{il;1}$ erforderlich sind. Dieser erhöhte Rechenaufwand wird anhand von Tabelle 4.2 deutlich. Darin sind die Zeiten aufgeführt, die für die Berechnung der drei Integraltypen für ein Wasserdimer in einem cc-pVQZ Basissatz bei eingefrorenen 1s-Orbitalen benötigt werden. Wie man sieht, wird für die Berechnung der Ableitungen der Integrale über den Operator $[\hat{T}_1, r_{12}]$ fast die dreieinhalbfache Zeit gebraucht verglichen mit der Zeit, die für die Berechnung der Ableitungen der r_{12} - und r_{12}^{-1} -Integrale erforderlich ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Zeit für die Berechnung des Gradienten bzw. der Eigenschaften erster Ordnung jeweils durch einen Faktor mit der Zeit, die für die Berechnung der Energie gebraucht wird, verknüpft ist. So wird für die Berechnung der Eigenschaften erster Ordnung für Näherung A ca. ein Drittel und für Näherung B ca. 60% der Zeit für eine Energieberechnung gebraucht, während der zeitliche Aufwand für eine vollständige Berechnung des Gradienten in Näherung A etwas unter dem für eine Energieberechnung bleibt.

5 Anwendungen

5.1 Eigenschaften erster Ordnung

5.1.1 Die Berechnung einiger Eigenschaften erster Ordnung

Als erste Anwendung wurden das Dipolmoment, das zweite Moment der elektronischen Ladungsverteilung, das Quadrupolmoment, der Einelektronen-Darwin-Term und der Masse-Geschwindigkeitsterm verschiedener, kleinerer Moleküle berechnet [50]. Die Geometrien dieser Moleküle finden sich in Tabelle B.1. Es wurden korrelationskonsistente Basissätze der Form aug-cc-pVXZ, die auf Dunning *et al.* [57, 58] zurückgehen, verwendet, wobei die Kardinalzahl X die Werte 2, 3, 4 oder 5 annehmen kann. Dabei wurden Basissätze, die diffuse Funktionen enthalten, gewählt, da eine gute Beschreibung der Wellenfunktion in den äußeren Bereichen, für die Berechnung der Eigenschaften erster Ordnung wie dem Dipol- oder Quadrupolmoment essentiell ist, wie auch aus Abschnitt 5.1.2 deutlich wird. Als Auxiliärbasis für die RI-Näherung wurde der Basissatz *19s14p8d6f4g3h2i* für C, N, O, F und Ne und der Basissatz *9s6p4d3f2g* für das Wasserstoffatom verwendet [28]. Es wurden nur die Valenzorbitale korreliert ("frozen-core Näherung"). Bei der Berechnung der Ergebnisse für Näherung B wurde die Hybridnäherung angewendet [40]. Die Berechnungen wurden mit dem DALTON-Programm [59] durchgeführt, welches auch für alle anderen Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, es sei denn, es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass ein anderes Programm angewandt wurde.

Der Dipoloperator ist gegeben als

$$\mu_\alpha = \sum_B Q_B R_{B\alpha} - \sum_i r_{i\alpha}, \quad (5.1)$$

wobei $\alpha = x, y, z$ für die drei kartesischen Koordinaten steht. In der ersten Summe wird über die Kerne mit den Ladungen Q_B und den Ortsvektoren \mathbf{R}_B summiert, in der zweiten über die Elektronen mit den Ortsvektoren \mathbf{r}_i . Der Operator für das zweite Moment der elektronischen Ladungsverteilung ergibt sich zu

$$\Phi_{\alpha\beta} = \sum_i r_{i\alpha} r_{i\beta}. \quad (5.2)$$

Des Weiteren wurde das spurfreie Quadrupolmoment nach Buckingham [60] berechnet

$$\begin{aligned}\Theta_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2} \sum_B Q_B (3R_{B\alpha}R_{B\beta} - \delta_{\alpha\beta}R_B^2) \\ &- \frac{1}{2} \sum_i (3r_{i\alpha}r_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2).\end{aligned}\quad (5.3)$$

Die Summe des Einelektronen-Darwin- und des Masse-Geschwindigkeits-Terms ist gegeben durch

$$\hat{H}_{\text{rel}} = \frac{\pi}{2c^2} \sum_B Q_B \sum_i \delta(\mathbf{r}_{Bi}) - \frac{1}{8c^2} \sum_i \hat{p}_i^4. \quad (5.4)$$

Dabei läuft die Summe über die Kerne (B) und die Elektronen (i). Mit $c = 137.03599911 a_0 E_h / \hbar$ wird die Lichtgeschwindigkeit und mit \hat{p}_i der Impuls des Elektron i bezeichnet.

Ergebnisse

Die Ergebnisse für das Dipolmoment eines Testsatzes von Molekülen finden sich in Tabelle B.2. Man kann erkennen, dass sich die Ergebnisse, die mit den Methoden MP2-R12/A und MP2-R12/A' berechnet wurden, kaum voneinander unterscheiden. Die größte Abweichung zwischen diesen beiden Methoden findet sich für H₂O mit 0.0002 ea_0 . Die MP2-R12 Beiträge zum Gesamtdipolmoment unterscheiden sich für die einzelnen Basissätze kaum (siehe z. B. CH₂). Für einige Moleküle kann man für die MP2-R12 Ergebnisse eine schnellere Konvergenz zum Basissatzlimit hin erkennen als für die MP2 Ergebnisse. In den meisten Fällen erhält man die Qualität der MP2 Ergebnisse in einem aug-cc-pV5Z Basissatz bereits auf dem Niveau einer MP2-R12 Rechnung in einem aug-cc-pVQZ Basissatz. Hier wie in den Tabellen B.3, B.4, B.6 und B.7 finden sich Werte, für die sich bei der entsprechenden Energieberechnung negative Eigenwerte für die Matrix \mathbf{B} ergeben. In diesen Fällen –in den entsprechenden Tabellen mit einer Fußnote gekennzeichnet– werden die zugehörigen Eigenvektoren vernachlässigt. Diese Rechnungen sind daher nicht aussagekräftig und sollten mit einer größeren Auxiliärbasis wiederholt werden.

In Tabelle B.3 sind die z^2 -Komponenten des zweiten Momentes der elektrischen Ladungsverteilung aufgeführt. Wie die Dipolmomente sind die Unterschiede zwischen den Ergebnissen, die mit den Methoden MP2-R12/A und MP2-R12/B berechnet wurden, sehr klein. In den meisten Fällen belaufen sich die Unterschiede auf Werte im Bereich von 0.0001 ea_0^2 . Die größte Abweichung tritt bei CH₂ in einem aug-cc-pV5Z Basissatz auf und beträgt 0.01 ea_0^2 . Die Ergebnisse konvergieren mit Hilfe der MP2-R12-Rechnungen schneller als mit Hilfe der konventionellen MP2-Rechnungen. Wie bei den Dipolmomenten erhält man die Qualität der MP2-Ergebnisse in einem aug-cc-pV5Z Basissatz auf dem Niveau einer MP2-R12-Rechnung bereits in einem aug-cc-pVQZ Basissatz. Das gilt nicht für alle Systeme, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Für das Ne-Atom z. B. ist das Ergebnis in der aug-cc-pVQZ Basis merkwürdig. So steigt für alle drei Näherungen der R12-Korrelationsanteil für die z^2 -Komponenten des elektrischen Ladungsmomentes beim

Übergang von einem aug-cc-pVDZ zu einem aug-cc-pVQZ Basissatz stetig an, um dann beim Übergang von einer aug-cc-pVQZ- zu einer aug-cc-pV5Z-Basis wieder abzusinken.

In Tabelle B.4 sind die z^2 -Komponenten des Quadrupolmomentes einiger der untersuchten Moleküle aufgeführt. Die meisten scheinen nicht gegen einen bestimmten Wert zu konvergieren, sondern zeigen ein eher oszillierendes Verhalten. Als Beispiel wurde N_2 näher untersucht. In Tabelle B.5 finden sich die kartesischen Komponenten. Wie man sieht, konvergieren diese monoton in eine Richtung. Damit kann angenommen werden, dass das oszillierende Konvergenzverhalten der Quadrupolmomente darauf zurückzuführen ist, dass die x^2 und z^2 Komponenten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten konvergieren. Tabelle B.6 und B.7 enthalten den Ein-Elektronen-Darwin- und den Masse-Geschwindigkeits-Term, berechnet mit den Methoden Hartree-Fock, MP2 und MP2-R12. Die R12-Korrektur ist für diese Eigenschaften erster Ordnung vernachlässigbar, da die 'frozen core'-Näherung angewandt wurde und die R12-Methode die Beschreibung der Wellenfunktion im Valenzraum verbessert, während der Einelektronen-Darwin- und der Masse-Geschwindigkeits-Term eine gute Beschreibung der Regionen nahe des Kerns erfordern.

5.1.2 Basissatzstudien anhand von BH und HF

Einzelheiten zu den Rechnungen

Die Schwingungs- und relativistischen Korrekturen wurden auf dem Niveau von CCSD(T) berechnet, wobei alle Elektronen korreliert wurden. Dabei wurde der d-aug-cc-pwCVQZ-Basissatz von Peterson und Dunning [61, 62] verwendet. Die berechneten spurfreien Quadrupolmomente θ_{zz} sind in Bezug auf den Schwerpunkt der Moleküle ^{11}BH und ^{19}FH angegeben, wobei die relativen Atommassen mit $m_H = 1.007825$, $m_B = 11.009305$ sowie $m_F = 18.998403$ angenommen wurden. Die MP2-R12-Rechnungen für das Basissatzlimit wurden mit dem Programm DIRCCR12 [63] durchgeführt, in dem eine t-aug-cc-pV(5/6)Z Basis verwendet wurde. t steht dabei für eine dreifache Erweiterung der aug-cc-pV(5/6)Z Basis. Die entsprechende zweifach erweiterte Basis ist in Referenz [64] und den darin zitierten Artikeln beschrieben worden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Vergrößerung der Basis von einer zweifach zu einer dreifach erweiterten Basis durch Extrapolation der Exponenten erreicht.

Die Ergebnisse für HF und BH finden sich jeweils in den Tabellen B.8 und B.9. Man sieht, dass, wenn man keine diffusen Funktionen in den Basissätzen verwendet, die Ergebnisse stark von den Werten am Basissatzlimit abweichen. Dies kann man auf die Tatsache zurückführen, dass eine gute Beschreibung der äußeren Bereiche der Wellenfunktion wichtig ist, um realistische Werte für das Quadrupolmoment zu erhalten. Trotzdem kann man feststellen, dass die MP2-R12-Ergebnisse meistens schneller zum Basissatzlimit hin konvergieren als die MP2-Ergebnisse. Vergleicht man diejenigen Werte, die mit einem erweiterten Basissatz berechnet wurden, miteinander, so kann man erkennen, dass

die Ergebnisse, die in einer Basis von mindestens “Triple-Zeta“-Qualität für HF und von mindestens “Quadruple-Zeta“-Qualität für BH berechnet wurden, schon sehr nahe bei den Ergebnissen am Basissatzlimit liegen und sich für größere Basissätze kaum verändern. Vergleicht man die verschiedenen erweiterten und verschiedenen gewichteten, nicht-erweiterten Basissatzreihen (wie zum Beispiel cc-pCVXZ und cc-pwCVXZ) für die gleiche Kardinalzahl miteinander, so erkennt man, dass sich die Ergebnisse nicht nennenswert voneinander unterscheiden. In den meisten Fällen beträgt die Abweichung ungefähr $0.0001 ea_0^2$.

Relativistische und Schwingungskorrekturen

Für BH beträgt der Erwartungswert des Cowan-Griffin-Operators bei einem Gleichgewichtsabstand von $r_e = 2.3289 a_0$ auf dem Niveau von CCSD(T)/d-aug-cc-pwCVQZ $-6.8 mE_h$, wobei alle Elektronen korreliert wurden. Die entsprechende Korrektur zum Quadrupolmoment θ beläuft sich auf $-0.00074 ea_0^2$. Auf dem gleichen Niveau beträgt für HF bei einem Gleichgewichtsabstand von $r_e = 91.7$ pm der Erwartungswert des Cowan-Griffin-Operators $-87.2 mE_h$ und die relativistische Korrektur zum Quadrupolmoment θ $-0.00050 ea_0^2$.

Die Nullpunktsschwingungskorrektur für das Quadrupolmoment von BH beträgt $-0.025 ea_0^2$. Diese Korrektur erhält man aus der Differenz zwischen dem auf dem Niveau von CCSD(T)/d-aug-cc-pwCVQZ berechneten Wert für θ bei einem Gleichgewichtsabstand von $r_e = 2.3289 a_0$ und dem Erwartungswert von θ , der ausgehend vom Schwingungsgrundzustand auf der auf dem Niveau von CCSD(T)/d-aug-cc-pwCVQZ berechneten Potentialkurve bestimmt wurde. Für beide Rechnungen wurden alle Elektronen korreliert. Ein ähnlicher Ansatz führt für HF zu zu einer Nullpunktsschwingungskorrektur von $0.054 ea_0^2$ in Bezug auf den Wert bei $r_e = 91.7$ pm.

Vergleich mit dem Experiment und anderen Rechnungen

In Referenz [65] wird für das Quadrupolmoment von HF in seinem Schwingungs- und rotatorischen Grundzustand ein experimenteller Wert von $\theta = 1.75 \pm 0.02 ea_0^2$ angegeben. Um die berechneten Werte mit diesem Wert vergleichen zu können, wird der CCSD(T)-R12 Wert von $1.71382 ea_0^2$ für das Quadrupolmoment (siehe Tabelle B.10) durch eine Abschätzung für die Differenz zwischen dem CCSD(T) und dem FCI Wert sowie relativistische Effekte ($-0.00050 ea_0^2$, siehe oben) korrigiert. Für die Differenz zwischen dem CCSD(T) und dem FCI Wert berichten Halkier *et al.* [66] von einer Differenz von $0.00020 ea_0^2$ auf dem Niveau einer aug-cc-pVDZ Basis. Die beste Schätzung beläuft sich also auf $\theta = 1.713 ea_0^2$ bei einem Gleichgewichtsabstand $r_e = 91.7$ pm. Addiert man die oben berechnete Nullpunktsschwingungskorrektur zu dieser Schätzung hinzu, so erhält man den Wert $\theta = 1.767 ea_0^2$. Dies ist im Rahmen von $0.02 ea_0^2$ im Einklang sowohl mit dem experimentellen Wert als auch mit dem berechneten Wert von $\theta = 1.773 ea_0^2$, der von Spirko *et al.* [67] berichtet wird. Der Leser sei dazu auch auf Tabelle IV in Referenz [67] verwie-

sen: Der Wert wurde mit Hilfe von CCSD bei eingefrorenen Rumpforbitalen mit Sadlejs [5s3p2d/3s2p] Basissatz [68] auf der Rydberg-Klein-Rees Kurve(RKR) berechnet. Die Differenz zwischen dem im Rahmen dieser Arbeit berechneten Wert und dem von Spirko *et al.* angegebenen Wert kann man verstehen, wenn man bedenkt, dass die CCSD-Methode in Sadlejs Basissatz oder einem Basissatz dieser Art θ um ungefähr $0.004 - 0.006 ea_0^2$ überschätzt [66, 67, 69]. Tatsächlich ist dieser Wert $0.006 ea_0^2$ größer als der hier berechnete. Betrachtet man die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden und denen aus einigen anderen Arbeiten [66, 67, 69], so empfiehlt es sich, den Wert von $\theta = 1.767 ea_0^2$ für HF in seinem schwingungsrotatorischen Grundzustand als den bestmöglichen zu betrachten.

Für BH lautet der vorhergesagte Wert $\theta = -2.321 ea_0^2$ im schwingungsrotatorischen Grundzustand. Man erhält ihn, indem man den vollständig korrelierten CCSD(T)-R12 Wert von $-2.30413 ea_0^2$ (Tabelle B.10) um die Differenz zwischen CCSD(T) und FCI ($+0.00599 ea_0^2$) und um relativistische und Schwingungseffekte korrigiert (-0.00074 und $-0.022 ea_0^2$). Die Differenz zwischen dem CCSD(T)- und dem FCI-Wert wurden von Halckier *et al.* auf dem Niveau eines aug-cc-pVQZ Basissatzes berechnet, wobei nur Valenzelektronen korreliert wurden.

5.2 Das Wasserdimer

In der vorliegenden Arbeit wurden die Geometrien und Energien von neun stationären Punkten auf der Potentialfläche des Wasserdimers mit Hilfe der MP2-R12/A-Methode näher untersucht. Dazu wurden die Geometrien der einzelnen Punkte optimiert und die jeweilige Dissoziationsenergie bestimmt.

Den Rechnungen wurden dabei die Geometrien einer Auswahl derjenigen Strukturen zugrundegelegt, die Smith *et al.* [70] in ihrer Studie von 1990 als stationäre Punkte auf der Potentialfläche des Wasserdimers charakterisierten. Es wurden dabei diejenigen Strukturen ausgewählt, die ein Minimum in ihrer jeweiligen Symmetrie darstellen. Eine unveröffentlichte Studie von van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* [71] ergab eine zusätzliche Struktur (Struktur 11 in Abbildung 5.1), die ebenfalls einen Ausgangspunkt für die hier durchgeführten Rechnungen bildet. Die ausgewählten Strukturen sind in Abbildung 5.1 zu sehen. Die Nummerierung folgt der in den Referenzen [70], [72] und [73] angegebenen und wurde, um den Leser nicht zu verwirren, so beibehalten, obwohl auf die Strukturen 2 und 7 im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wird. Experimentellen Studien nach handelt es sich bei Struktur 1 [74–78] um die Minimumsstruktur, was durch die entsprechenden theoretischen Studien bestätigt wurde [70, 72]. Smith *et al.* berechneten Energien und harmonische Schwingungsfrequenzen auf dem Niveau von MP2 in einer 6-31+G(d,p), bzw. 6-311+G(d,p)-Basis. Tschumper *et al.* wiederholten diese Rechnungen auf dem Niveau von CCSD(T) in einem TZ2P(f,d)+dif-Basissatz, für dessen nähere Beschreibung an dieser Stelle auf Referenz [72] verwiesen sei. Beide führten auf dem je-

weiligen Niveau Geometrieoptimierungen der einzelnen Strukturen durch. Beide Gruppen kamen zu dem Ergebnis, dass es sich bei den Strukturen 4 und 9 um Übergangsstrukturen handelt (bei der Struktur 2 handelt es sich ebenfalls um eine Übergangsstruktur), während die übrigen Strukturen stationären Punkten höherer Ordnung entsprechen. Die Anzahl der imaginären Frequenzen findet sich in Tabelle B. Van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* führten Geometrieoptimierungen auf dem Niveau von counterpoise korrigiertem MP2 in einer IOM-Basis durch. Diese Basis setzt sich aus 5s,3p,3d,2f,1g-Funktionen für O und 2s,2p-Funktionen für H zusammen und wurde für das Methanoldimer optimiert [79]. Bei der Geometrieoptimierung in der IOM-Basis wurde die Geometrie der Monomere bei einem O-H Abstand von 0.9572 Å und einem HOH Winkel von 104.52° festgehalten.

5.2.1 Einzelheiten zu den Rechnungen

In der vorliegenden Arbeit wurde jeweils eine vollständige Geometrieoptimierung durchgeführt, wobei zwei der drei folgenden Kriterien erfüllt sein mussten, damit ein stationärer Punkt als solcher erkannt wurde: Das Konvergenzkriterium für die Energie ist eine Energieänderung von weniger als $1 \cdot 10^{-6} E_h$, die Kriterien für den Gradienten und die Schrittweite beinhalten eine Norm, die kleiner als $1 \cdot 10^{-5} E_h/a_0$ ist. Für Struktur 8 und 11 wurden die weniger strengen Konvergenzkriterien nach Baker [80] verwendet. Jede der Rechnungen wurde mit dem Programmpaket DALTON [59] ausgeführt. Es wurde die "frozen-core"-Näherung angewandt, wobei jeweils zwei Orbitale eingefroren wurden. Für O wurde ein Basissatz der Form (16s9p5d4f2g/8s7p5d4f2g) verwendet. Dabei handelt es sich um den QZV Basissatz von Schäfer *et al.* [81], erweitert durch diffuse s- und p-Funktionen aus der Dunning'schen aug-cc-pVQZ-Basis. Die p-Basis wurde dabei partiell dekontrahiert. Die d-, f- und g-Funktionen stammen ebenfalls aus der Dunning'schen aug-cc-pVQZ-Basis, wobei zusätzlich steile d- (11.0) und f- (8.27)-Funktionen verwendet wurden. Für H wurde ein Basissatz der Form (8s4p3d2f/6s4p3d2f) verwendet. Wie für O basiert er auf dem QZV Basissatz von Schäfer *et al.* [81], wobei er durch diffuse s-Funktionen aus der Dunning'schen aug-cc-pVQZ-Basis erweitert wurde, welche teilweise dekontrahiert wurden. Die p-, d- und f-Funktionen stammen ebenfalls aus der Dunning'schen aug-cc-pVQZ-Basis.

5.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Geometrien

Die mit Hilfe der MP2-R12-Methode optimierten geometrischen Parameter finden sich in den Tabellen B.12 und B.13, wobei in Tabelle B.12 die intramonomeren Parameter und in Tabelle die B.13 die intermonomeren Parameter aufgeführt sind. Dabei wurden eini-

ge redundante Parameter in diese Tabellen mitaufgenommen, um die Reproduktion der Daten zu erleichtern. In Tabelle B.14 sind einige Parameter nochmals zusammen mit den Daten aus den Referenzen [70] und [72] sowie den in einer IOM-Basis auf MP2-Niveau optimierten Parametern [71] aufgeführt. Um die Effekte, die verschiedene Faktoren wie die Wahl der Methode oder des Basissatzes auf die Geometrien haben, besser zu verstehen und die Qualität der Ergebnisse besser einschätzen zu können, seien zunächst die Ergebnisse aus den letztgenannten Studien näher betrachtet.

Motivation der Studie von van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* war das etwas unregelmäßige Bild, das sich ergibt, wenn man die Bindungsabstände aus der Studie von Smith *et al.* mit denen vergleicht, die Tschumper *et al.* erhalten. So ergeben sich in der Studie von Tschumper *et al.* für die meisten Strukturen längere Abstände zwischen den beiden Sauerstoffatomen, darunter Abweichungen von bis zu 0.08 \AA für die Strukturen 9 und 10. Für Struktur 8 ergibt sich dagegen ein um 0.08 \AA geringerer O-O-Abstand. Van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* vermuteten, dass diese nicht einheitlichen Tendenzen ein Ergebnis sind aus dem Zusammenspiel eines kleineren Basissatzsuperpositionsfehlers in der TZ2P(f, d)+dif-Basis und der damit verbundenen Verlängerung des O-O-Abstandes, sowie der größeren Anziehung aufgrund der Dispersionswechselwirkung, die die Verwendung der TZ2P(f, d)+dif-Basis ebenfalls mit sich bringt und die zu einer Verkürzung des O-O-Abstandes führt. Sie führten daher Geometrieoptimierungen auf dem Niveau von counterpoise (CP) korrigiertem MP2 durch, so dass ihre Ergebnisse die oben beschriebene Verkürzung durch den BSSE nicht aufweisen. Die Verwendung der IOM-Basis sollte nach Referenz [71] außerdem eine genauere Beschreibung der Dispersionswechselwirkung ermöglichen. Es zeigt sich, dass dies im Vergleich zu Referenz [72] zu längeren O-O-Abständen führt. Für die Strukturen 1-6 beträgt der Unterschied ca. 0.02 \AA , für die schwächer gebundenen Strukturen 8-10 sind sie größer, die maximale Abweichung beträgt 0.1 \AA . Für diese Abweichungen gibt es eine Reihe von möglichen Gründen. So unterschätzen laut van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* [73] die MP2-Rechnungen in der IOM-Basis die Anziehung aufgrund der Dispersionswechselwirkung um ca. 10% und ergeben so zu große O-O-Abstände. Auf der anderen Seite wird in der Studie von Tschumper *et al.* der Fehler, der durch die Unvollständigkeit der Basis hervorgerufen wird, durch einen BSSE von unbekannter Größe kompensiert, was zu verkürzten O-O-Abständen führen könnte. Ein weiterer Grund für die voneinander abweichenden O-O-Abstände könnte die CCSD(T)-Methode selbst sein. Einen Hinweis darauf geben die mit Hilfe der CCSD(T)-Methode berechneten Wechselwirkungsenergien, die für Strukturen 8 bis 10 in derselben Basis größer sind als die mit der MP2-Methode erhaltenen, Näheres dazu in Abschnitt 5.2.2. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurden von van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* der O-O-Abstand für die Strukturen 1, 8 und 9 mit Hilfe von Methoden höherer Ordnung mit und ohne CP-Korrektur optimiert. Struktur 1 ist dabei repräsentativ für die Strukturen 1 bis 6, bei denen die Abweichungen des O-O-Abstands zwischen den beiden Studien relativ klein sind, während die Strukturen 8 und 9 Fälle darstellen, in denen die Differenzen größer sind. Tabelle B.15 zeigt die Resultate dieser Untersuchung. In Spalte 3 sind die Abweichungen dargestellt, die man erhält, wenn man statt der MP2-Methode die CCSD(T)-Methode verwendet, wobei hier nun beide Methoden counterpoisekorrigiert wurden. Es zeigt sich, dass dies für Struktur 1 kaum eine Änderung bewirkt, während der O-O-Abstand für die

Strukturen 8 und 9 verkürzt wird. Wie oben bereits erwähnt, geht dieses Ergebnis einher mit dem Einfluss von CCSD(T) auf die Wechselwirkungsenergien, siehe dazu Abschnitt 5.2.2. Dieser Effekt von CCSD(T) ist aber nicht groß genug, um die kurzen O-O-Abstände, die Tschumper *et al.* in ihrer Studie erhalten, zu erklären. Eine Erklärung könnte sein, dass diese Werte durch den BSSE verkürzt wurden. Das wird durch die Ergebnisse, die in den Spalten 3 und 4 aufgeführt sind, weiter untermauert. Die Werte, die man ohne CP-Korrektur erhält, sind, kombiniert mit den Verkürzungen des O-O-Abstandes, die durch die CCSD(T)-Methode bewirkt werden, noch kürzer als die, die Tschumper *et al.* erhalten. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass der BSSE in der TZ2P(f,d)+dif-Basis kleiner als in der IOM Basis ist. Die Wirkung, die das Vergrößern der Basis hin zum Basisatzlimit auf den O-O-Abstand auf dem Niveau von MP2 hat, ist in Spalte 6 dargestellt. Kombiniert man diese Werte mit den Effekten der CCSD(T)-Methode aus Spalte 3, so erhält man die besten ab initio-O-O-Abständen, dargestellt in Spalte 7. Die Werte, die mit Hilfe der MP2-Methode in einer IOM-Basis erhalten wurden, zeigen für Struktur 1 eine gute Übereinstimmung, während sie für Struktur 9 0.05 Å und für Struktur 8 0.1 Å zu groß sind. Die Werte, die Tschumper *et al.* in ihrer Studie erhalten, liegen dagegen aufgrund einer Fehlerkompensation nahe bei den besten Schätzungen. Es ist wahrscheinlich, dass für die anderen Strukturen dasselbe gilt. Auf der Grundlage dieser Diskussion liegt es nahe, die Geometrien aus der Studie von Tschumper *et al.* als die bestmöglichen anzunehmen.

Verglichen mit den Werten von Tschumper *et al.* ergeben sich für die im Rahmen dieser Arbeit mittels MP2-R12 optimierten Strukturen insgesamt geringere Abweichungen (maximal 0.017 Å für $r_{\text{O}_1\text{O}_2}$ in Struktur 5, bzw. 0.05 Å für $r_{\text{O}_1\text{O}_2}$ in Struktur 8) als in den anderen beiden Studien. Betrachtet man nur die intramolekularen Parameter, so sind die Differenzen noch geringer. Sie liegen im Bereich von 0.005 Å. Generell sind im Vergleich zu den Bindungsabständen des freien Wassermoleküls die intramolekularen Bindungsabstände für die Strukturen 8 bis 10 geringfügig länger, während die Werte für $r_{\text{O}_1\text{H}_1}$ der Strukturen 1 bis 6 geringfügig kürzer und für $r_{\text{O}_1\text{H}_2}$ um bis zu 0.0075 Å länger sind. Aus Abbildung 5.1 wird deutlich, dass der letztgenannte Abstand durch die Wasserstoffbrücken zum zweiten Monomer gedehnt wird. Dazu passt auch, dass dieser Abstand für die Strukturen 1 bis 6 umso länger ist, je stärker die jeweilige Struktur gebunden ist (siehe dazu auch Tabelle B.16 bzw. die O-O-Abstände in Tabelle B.14). So zeigt sich die größte Abweichung für Struktur 1 (0.0075 Å), die dementsprechend die Grundzustandsstruktur und damit die am stärksten gebundene Struktur ist. Folgt man den Werten in Tabelle B.12 weiter, so nimmt $r_{\text{O}_1\text{H}_2}$ von oben nach unten stetig ab, genau wie die Dissoziationsenergien für die Strukturen 1 bis 6 in Tabelle B.16. Die Differenzen des Abstandes $r_{\text{O}_1\text{H}_2}$ zu diesem Abstand im freien Monomer sind für die Strukturen 8 bis 10 schwächer ausgeprägt, was zum einen an der größeren Distanz der beiden Monomere liegen könnte, zum anderen daran, dass durch die Vorgabe der Symmetrie die Abstände $r_{\text{O}_1\text{H}_1}$ und $r_{\text{O}_1\text{H}_2}$ gleich groß sein müssen. Die intramolekularen Bindungswinkel weichen gegenüber dem Bindungswinkel des freien Monomers für Struktur 1 bis 6 kaum ab, während sie für die Strukturen 8 bis 10 um bis zu 2.3° hin zu kleineren Werten differieren. Auch das könnte man auf die Wasserstoffbrücken zurückführen, durch die die Bindungswinkel verkleinert und so die jeweiligen O-H Abstände verkürzt werden, wie aus Abbildung 5.1 klar wird.

Die intermolekularen Parameter unterscheiden sich im Großen und Ganzen stärker von denen, die Tschumper *et al.* in ihrer Studie fanden. So liegt die maximale Abweichung bei 0.017 \AA für den O-O-Abstand in Struktur 5, bzw. 0.05 \AA ebenfalls für den O-O-Abstand in Struktur 8. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass bei der Optimierung der Geometrie von Struktur 8 nicht dieselben Konvergenzkriterien angewandt wurden wie bei den restlichen Strukturen. Da die Potentialhyperfläche insgesamt sehr flach verläuft, könnte es sein, dass es sich bei dem im Rahmen dieser Arbeit optimierten Wert nicht oder nicht um denselben stationären Punkt handelt. Hier ist eventuell eine genauere Optimierung notwendig. $r_{\text{H}_2\text{O}_2}$ und $r_{\text{O}_1\text{O}_2}$ sind für die Strukturen 1 bis 6 gegenüber den CCSD(T) Werten gestaucht, während sie für die schwächer gebundenen Strukturen 8 bis 10 länger (0.07 \AA und 0.007 \AA für $r_{\text{O}_1\text{O}_2}$ in Struktur 8 und 9) oder gleich groß ($r_{\text{O}_1\text{O}_2}$ in Struktur 10) sind. Diese beiden unterschiedlichen Tendenzen könnte man auf den Einfluss der CCSD(T)-Methode selbst zurückführen, die die Bindung zwischen den beiden Monomeren insbesondere für die Strukturen 8 bis 10 besser beschreibt als die MP2-Methode, siehe dazu auch die Diskussion der Wechselwirkungsenergien. Dagegen sind die von van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* mit Hilfe von MP2/IOM bestimmten Werten in Tabelle B.14, wie erwartet, durchweg länger als die optimierten MP2-R12 Werte. Die Abweichungen zu den Ergebnissen aus der Studie von Smith *et al.* entsprechen in ihrer Tendenz denen zwischen den Ergebnissen von Tschumper *et al.* und den Werten von Smith *et al.*.

Im Folgenden seien nochmals die Werte in Tabelle B.15 betrachtet. Dabei ist zunächst einmal auffällig, dass die von van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* erhaltenen MP2-R12-Werte länger sind als die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen. Für Struktur 1 ist die Abweichung mit 0.005 \AA gering, für Struktur 8 und 9 ergibt sich eine größere Abweichung von ca. 0.016 \AA . Als Erklärung dafür bietet sich an, dass im Rahmen dieser Arbeit eine vollständige Geometrieoptimierung durchgeführt wurde, während van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* nur den O-O-Abstand optimierten. Wie groß dieser Effekt ist und wie er sich auf die Geometrien der einzelnen Strukturen auswirkt, ist schwer abzuschätzen. Abbildung 5.1 legt nahe, dass er sich auf Struktur 1 weniger stark auswirkt als auf die Strukturen 8 und 9. Des Weiteren könnten diese Unterschiede auch darauf zurückzuführen sein, dass van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* mit der IOM-Basis eine kleinere Basis verwendeten. Dieser Effekt hat aber wahrscheinlich nur geringen Einfluss. Für die Strukturen 1 und 9 liegen die MP2-R12-Werte in Spalte 9 sehr nahe sowohl bei den CCSD(T)-Werten als auch bei den besten ab initio Werten aus Referenz [71] (Spalte 7). Die etwas größere Abweichung der MP2-R12-optimierten Werte sowohl von den CCSD(T)-Werten als auch von den besten ab initio Werten aus Spalte 7 für Struktur 8 könnte man darauf zurückführen, dass, wie aus Spalte 3 deutlich wird, die CCSD(T)-Korrektur für diese Struktur eine größere Rolle spielt als in den beiden anderen Fällen.

Der Winkel $\theta_{\text{O}_1\text{H}_2\text{O}_2}$ sind in den MP2-R12 optimierten Strukturen mit Ausnahme von Struktur 8 durchweg etwas kleiner (1.9° in Struktur 3). Für Struktur 8 ist er um 0.42° größer als in der mit Hilfe von CCSD(T) optimierten Struktur. Für die übrigen Winkel lässt sich kein eindeutiger Trend feststellen, insgesamt differieren sie relativ stark, die maximale Abweichung eines Bindungswinkels beträgt 2.9° ($\theta_{\text{H}_3\text{O}_2\text{O}_1}$ in Struktur 5) und die maximale Abweichung eines Diederwinkels beträgt 4.9° ($\tau_{\text{H}_3\text{O}_2\text{O}_1\text{H}_2}$ ebenfalls in Struktur

5). Diese Differenzen haben jedoch kaum Auswirkungen auf die relativen Energien, da die Potentialhyperfläche entlang dieser Koordinaten sehr flach verläuft [72].

Energien

Tabelle B.16 zeigt die Dissoziationsenergien, die für die verschiedenen Strukturen auf unterschiedlichem theoretischen Niveau berechnet wurden. Spalten 2 bis 5 zeigen die Ergebnisse für die Methoden MP2, CCSD, CCSD(T) und MP2-R12 aus Referenz [71], wobei jeweils die Geometrien verwendet wurden, die auf MP2-Niveau in einer IOM-Basis unter Berücksichtigung der counterpoise-Korrektur berechnet wurden. Diese seien zunächst miteinander verglichen, da sie einen Eindruck vermitteln, welchen Einfluss die verwendete Methode auf die Dissoziationsenergien hat. In allen drei Fällen zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Wirkung, die die jeweiligen Verbesserungen auf die Strukturen 1 bis 6 haben, gegenüber der, die sich für die Strukturen 8 bis 10 ergibt. Für die Strukturen 1 bis 6 verringert sich beim Übergang von MP2 zu CCSD ΔE um ca. 0.7 kJ/mol, während sich ΔE für die Strukturen 8 bis 10 kaum verändert oder leicht steigt. Es sei hier noch einmal erwähnt, dass sich die Strukturen 1 bis 6 von den Strukturen 8 bis 10 durch einen längeren O-O-Abstand voneinander unterscheiden. Liegt der auf MP2(IOM)-Niveau optimierte Wert für die Strukturen 1 bis 6 bei 2.79 Å bis 2.94 Å, so beträgt er bei den Strukturen 8 bis 10 3.06 Å bis 3.39 Å.

Geht man weiter zu CCSD(T), so findet man eine Erhöhung von ΔE für alle Strukturen, wobei dieser Effekt auf die Strukturen 7 bis 10 einen geringeren Einfluss hat als auf die Strukturen 1 bis 6. Insgesamt wirkt sich der Übergang von MP2 zu CCSD(T) auf den ersten Satz von Strukturen nur gering aus, während ΔE für die Strukturen 8 bis 10, um ca. 0.5 kJ/mol steigt. Betrachtet man die Strukturen 8 bis 10 in Abbildung 5.1, so fällt auf, dass an den jeweiligen Wasserstoffbrücken mehr Elektronen beteiligt sind, als für Strukturen 1 bis 6. Wahrscheinlich beschreibt die CCSD(T)-Methode durch die Berücksichtigung von Dreifachanregungen die Bindung in diesen Strukturen besser als die MP2-Methode. Das MP2-R12-Ergebnis schließlich spiegelt die Wirkung, die eine Vergrößerung der Basis mit sich bringt, wider. Verglichen mit den MP2-Ergebnissen erhöht sich ΔE für alle Strukturen um ca. 10%. Kombiniert man alle gezeigten Verbesserungsmöglichkeiten, so erhält man die Werte für ΔE , die in Spalte 7 aufgeführt sind. Diese Energien sind durchweg größer als die Ergebnisse, die auf MP2/IOM-Niveau erhalten wurden, die relativen Energien der Strukturen 2 bis 10 im Vergleich zu Struktur 1 sind jedoch für beide Spalten fast gleich.

Die Dissoziationsenergien der auf dem Niveau von MP2-R12 optimierten Strukturen sind im Vergleich zu den MP2-R12-Dissoziationsenergien der auf dem Niveau von MP2/IOM optimierten Strukturen (Spalte 5) durchweg größer, wobei die größte Abweichung (0.51 kJ/mol) für Struktur 9 auftritt. Dies lässt sich damit erklären, dass für die Ergebnisse in Spalte 5 die auf dem Niveau von MP2/IOM optimierten Geometrien verwendet wurden, während die Werte in Spalte 9 auf den auf dem Niveau von MP2-R12 optimierten Geometrien basieren. Einen, wenn auch vermutlich geringen Effekt hat auch der verwendete Basissatz, der im Falle der Ergebnisse in Spalte 9 größer ist als der für die Ergebnisse

in Spalte 5 verwendete.

Vergleicht man die Dissoziationsenergien der auf dem Niveau von MP2-R12 optimierten Strukturen mit den besten von van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* erzielten Ergebnissen (Spalte 6), so ergeben sich für die Strukturen 1 bis 6 durchweg größere Dissoziationsenergien (bis zu 0.36 kJ/mol für Struktur 1), während für die Strukturen 8 und 10 kleinere Dissoziationsenergien erhalten werden (bis zu 0.36 kJ/mol für Struktur 8). Die Dissoziationsenergie für Struktur 9 liegt wiederum um 0.05 kJ/mol unter ΔE_{korrr} . Dabei ist, wie im letzten Abschnitt erwähnt, nicht klar, wie zuverlässig das auf dem Niveau von MP2-R12 geometrioptimierte Ergebnis in Spalte 9 für Struktur 8 ist. Insgesamt liegen die Energien jedoch näher bei den besten Ergebnissen von van Duijneveldt-van de Rijdt *et al.* als bei den in Spalte 5 dargestellten MP2-R12-Werten. Es ist jedoch schwierig einzuschätzen, auf welche Ursachen das zurückzuführen ist, da die einzelnen Effekte auf den hier gegebenen Grundlagen nicht zu trennen sind.

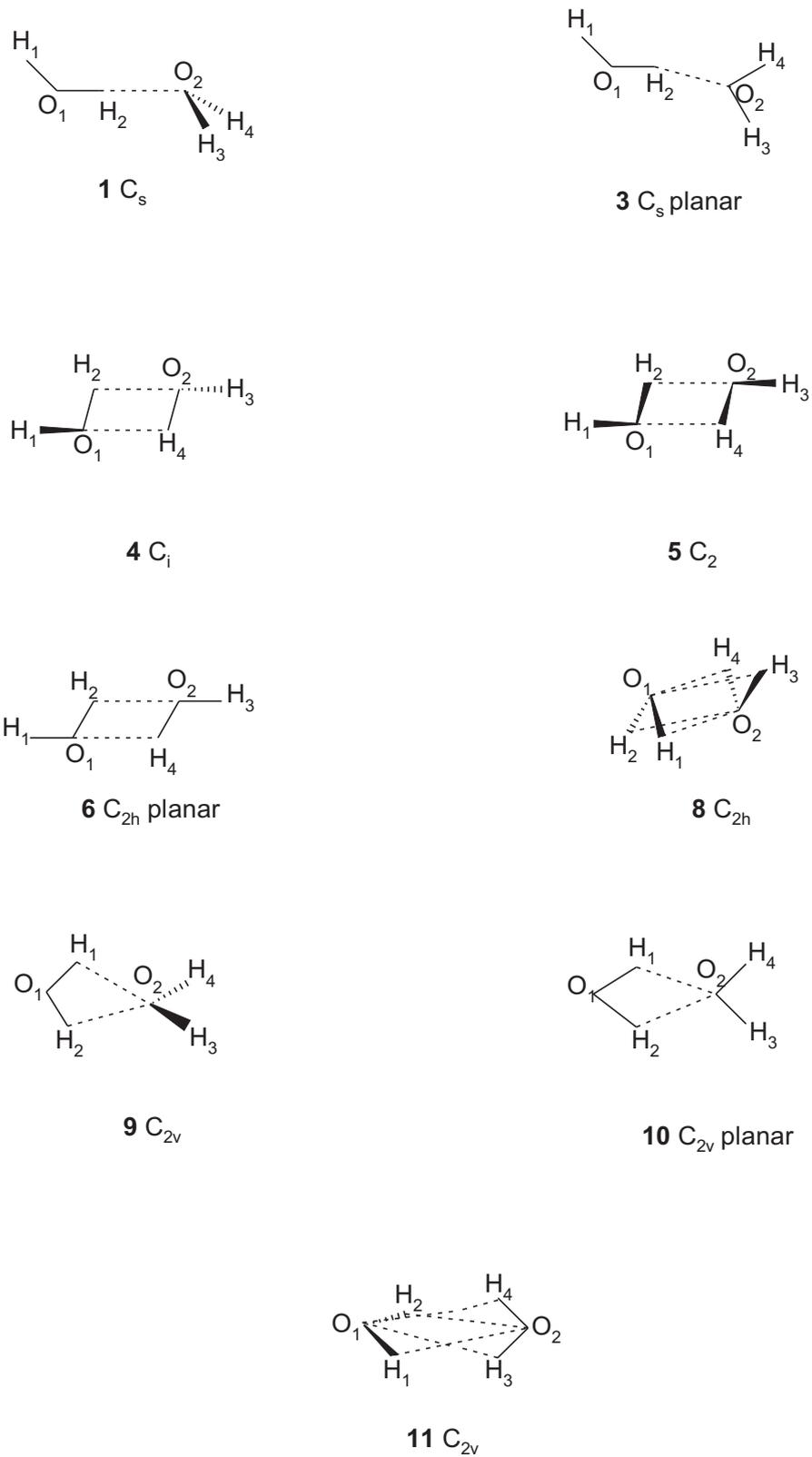
Die von Tschumper *et al.* erhaltenen MP2-R12-Dissoziationsenergien sind in Spalte 7 dargestellt. Dabei wurden die MP2-R12-Energien der auf CCSD(T)-Niveau in einer TZ2P(*d,f*)+dif-Basis optimierten Strukturen berechnet. Es wurde eine K2 genannte Basis verwendet, die sich von einem Dunning'schen cc-pV5Z Basissatz [82] ableitet und sich aus (15s9p7d5f)-Funktionen für Sauerstoff und aus (9s7p5d)-Funktionen für Wasserstoff zusammensetzt. Die so erhaltenen Dissoziationsenergien liegen insgesamt am nächsten bei den Dissoziationsenergien der auf dem Niveau von MP2-R12 optimierten Strukturen, die maximale Abweichung beträgt 0.13 kJ/mol für Struktur 3. Diese gute Übereinstimmung resultiert wahrscheinlich daraus, dass sich die Geometrien der einzelnen Strukturen nur wenig voneinander unterscheiden, sowie daraus, dass die verwendeten Basissätze für beide Datensätze dicht am Basissatzlimit liegen.

Spalte 8 zeigt die besten Ergebnisse, die Tschumper *et al.* für ihre auf CCSD(T)-Niveau in einer TZ2P(*d,f*)+dif-Basis optimierten Strukturen erhalten. Diese wurden durch Kombination der CCSD(T)-Energien mit MP2-R12-Energien erhalten, wobei zusätzlich die Korrelation der Kernelektronen, Vierfachanregungen und relativistische Effekte berücksichtigt wurden. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen MP2-R12-Werte unterscheiden sich zumindest für die Strukturen 1 bis 6 nur wenig von diesen Daten. In den meisten Fällen ergeben sich geringere Dissoziationsenergien, die maximale Abweichung beträgt dabei 0.42 kJ/mol für Struktur 9, bzw. 0.51 kJ/mol für Struktur 8. Für Struktur 3 ergibt sich jedoch ein um 0.08 kJ/mol größerer Wert. Insgesamt sind die Abweichungen für die Strukturen 1 bis 6 geringer als die für Strukturen 8 bis 10, wobei die Dissoziationsenergien für die letztgenannten Strukturen im Falle von CCSD(T) größer sind als im Falle von MP2-R12. Dies könnte man, wie schon in der Diskussion der Werte in Spalte 4, auf den Einfluss der CCSD(T)-Methode selbst zurückführen.

Zum Schluss seien noch die Charakteristika von Struktur 11 besprochen. Sie ist mit einer Dissoziationsenergie von 2.54 kJ/mol sehr schwach gebunden, was sich auch in ihrer Geometrie bemerkbar macht. So sind die Bindungsabstände der beiden Monomere gleich oder fast gleich zu denen im freien Monomer. Die Bindungswinkel der beiden Monomere sind gegenüber dem freien Monomer etwas verkleinert, vergleiche dazu Tabelle B.12. Des

Weiteren ist der O-O-Abstand mit 3.879 Å sehr groß, was ein weiterer Hinweis auf die sehr schwache Bindung ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen MP2-R12-Werte für die Bindungsparameter und Dissoziationsenergien sehr nahe an den mit Hilfe von CCSD(T) in einer TZ2P(*f,d*)+dif-Basis erhaltenen Ergebnissen aus Referenz [72] liegen, welche auf dem heutigen Stand der Entwicklung zu den genauest möglichen gehören.

Abbildung 5.1: Strukturen der berechneten H₂O-Dimere

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein analytischer Ausdruck für den Gradienten der Energie für die MP2-R12-Methode hergeleitet. Es ist damit möglich, die effektive Dichtematrix für die Näherungen A, A' und B analytisch zu bestimmen und so Eigenschaften erster Ordnung als Spur dieser effektiven Dichtematrix mit den Matrixdarstellungen der Ableitungen der entsprechenden Eielektronenintegrale zu berechnen. Hierbei kann eine beliebige Auxiliärbasis gewählt werden. Des Weiteren ist es möglich, für Näherung A die Ableitungen der MP2-R12-Energie nach den Kernkoordinaten zu berechnen, wobei die Auxiliärbasis identisch mit der Orbitalbasis sein muss. Der zusätzliche zeitliche Aufwand beläuft sich dabei in der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Implementierung für die Berechnung der Eigenschaften erster Ordnung auf ca. ein Drittel der Zeit einer Energieberechnung für Näherung A und ca. 60% für Näherung B, während der zeitliche Aufwand bei der vollständigen Berechnung des Gradienten in Näherung A ein wenig unter dem für eine Energieberechnung (ebenfalls für Näherung A) bleibt.

Des Weiteren wurden die Ergebnisse der Berechnung einer Reihe von Eigenschaften erster Ordnung für einen Testsatz von Molekülen vorgestellt. Dabei zeigte sich, dass in den meisten Fällen die Qualität der Ergebnisse, die mit MP2 in einem aug-cc-pV5Z Basissatz erreicht wurde, mit Hilfe der MP2-R12-Methode bereits in einem aug-cc-pVQZ Basissatz erzielt werden konnte. Des Weiteren wurden die Geometrien von 9 stationären Punkten auf der Potentialhyperfläche des Wasserdimers optimiert und mit MP2- und CCSD(T)-Ergebnissen aus früheren Studien verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Geometrien der auf MP2-R12-Niveau optimierten Strukturen sehr nahe bei denen der mit Hilfe von CCSD(T) optimierten liegen.

Es ist anzunehmen, dass sich mit den von Tew und Klopper vorgestellten neuen Korrelationsfaktoren [34] die Basissatzkonvergenz auch der Eigenschaften erster Ordnung weiter verbessert und dann ein aug-cc-pVTZ Basissatz ausreicht, um die Qualität der MP2 Ergebnisse in einer aug-cc-pV5Z Basis zu erzielen. Das Gleiche ist auch für die Geometrien zu erhoffen.

Des Weiteren würde eine Implementierung der hier vorgestellten analytischen Gradienten in das RI-MP2-R12-Modul [83] des Programmpaketes TURBOMOLE [84] den rechnerischen Aufwand für die Berechnung von Eigenschaften erster Ordnung bzw. die Gesamt-optimierung erheblich verringern und so diese Methode für ein breiteres Spektrum von Systemen anwendbar machen.

A Abkürzungen

ABS	Auxliarbasissatz
AO	Atomorbital
BSSE	Basis set superposition error
BSIE	Basis set incompleteness error
CABS	Komplementärer Auxliarbasissatz
CC	Coupled Cluster
CCSD	Coupled Cluster Singles Doubles
CCSD(T)	Coupled Cluster Singles Doubles mit störungstheoretisch berücksichtigten Dreifach (Triples)-Anregungen
CI	Configuration interaction
CP	Counterpoise
EBC	Extended Brillouin condition
GBC	Generalized Brillouin condition
FCI	Full Configuration interaction
HF	Hartree Fock
IOM	Interaction optimized monomer (basis)
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung
MP2-R12	MP2 Verfahren erweitert durch lineare Terme in r_{ij}
OMO	Orthonormalized Molecular Orbital
UMO	Unmodified Molecular Orbital
RSPT	Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory
SA	Standard Approximation
SCF	Self consistent field

B Tabellen zu Kapitel 5

Tabelle B.1: Kartesische Koordinaten der Kerne der einzelnen Moleküle in Bohrschen Radien

Molekül	Atom	x	y	z
CH ₂ (¹ A ₁)	C	0.0000000	0.0000000	-0.1892343
	H	1.6256831	0.0000000	1.1265904
	H	-1.6256831	0.0000000	1.1265904
H ₂ O	O	0.0000000	0.0000000	-0.124309
	H	1.4274502	0.0000000	0.9864370
	H	-1.4274502	0.0000000	0.9864370
NH ₃	N	0.0000000	0.0000000	0.0000000
	H	1.7663260	0.0000000	0.7289481
	H	-0.8831630	1.5296832	0.7289481
	H	-0.8831630	-1.5296832	0.7289481
HF	F	0.0000000	0.0000000	0.0000000
	H	0.0000000	0.0000000	1.7305529
N ₂	N	0.0000000	0.0000000	1.0375721
	N	0.0000000	0.0000000	-1.0375721
CO	C	0.0000000	0.0000000	1.2188433
	O	0.0000000	0.0000000	-0.9144234
F ₂	F	0.0000000	0.0000000	1.3335187
	F	0.0000000	0.0000000	-1.3335187

Tabelle B.2: Berechnete Dipolmomente in atomaren Einheiten (ea_0). Für SCF ist das Gesamtdipolmoment angegeben, während für die korrelierten Methoden nur der Korrelationsanteil zum Gesamtdipolmoment $\mu_{\text{model}} - \mu_{\text{SCF}}$ angegeben ist, X steht für die Kardinalzahl eines Basissatzes der Form aug-cc-pVXZ. Als Auxiliarbasis wurde eine Basis der Form 19s14p8d6f4g3h2i für C, N, O, F und Ne und der Form 9s6p4d3f2g für das Wasserstoffatom verwendet.

System	X	SCF	MP2	MP2-R12/A	MP2-R12/A'	MP2-R12/B
CH ₂ (¹ A ₁)	2	0.74932	-0.03385	-0.02865	-0.02871	-0.03052
	3	0.74532	-0.03311	-0.02987	-0.02988	-0.02992
	4	0.74410	-0.03094	-0.02966	-0.02967	-0.03001
	5	0.74407	-0.02989	-0.02877	-0.02877	-0.03005
H ₂ O	2	0.78813	-0.05226	-0.05177	-0.05173	-0.06236
	3	0.78182	-0.05181	-0.04925	-0.04930	-0.05285
	4	0.78099	-0.04858	-0.04711	-0.04710	-0.04789
	5	0.78010	-0.04732	-0.04650	-0.04651	-0.04885
NH ₃	2	0.64564	-0.03562	-0.03077	-0.03081	-0.03319
	3	0.64236	-0.03694	-0.03477	-0.03482	-0.03522
	4	0.64255	-0.03481	-0.03395	-0.03395	-0.03468
	4	0.64255	-0.03481	-0.03395	-0.03395	-0.03468
	5	0.64295	-0.03403	-0.03341	-0.03341	-0.03472
HF	2	0.75882	-0.05056	-0.05122	-0.05122	-0.06241
	3	0.75656	-0.04838	-0.04664	-0.04674	-0.05192
	4	0.75539	-0.04571	-0.04356	-0.04357	-0.04277
	5	0.75522	-0.04470	-0.04361	-0.04361	-0.04364
CO	2	0.10329	-0.21929	-0.21439	-0.21432	-0.21676
	3	0.10630	-0.21577	-0.21266	-0.21354 ¹	-0.20895 ¹
	4	0.10564	-0.21316	-0.21153	-0.21168	-0.21198
	5	0.10553	-0.21240	-0.21116	-0.21120	-0.21324

¹ Die Matrix **B** hat negative Eigenwerte.

Tabelle B.3: Berechnete z^2 -Komponenten des elektronischen Ladungsmomentes zweiter Ordnung in atomaren Einheiten ea_0^2 . Für SCF ist der Gesamtwert angegeben, während für die Korrelationsmethoden nur der Korrelationsanteil $\theta_{\text{model}} - \theta_{\text{SCF}}$ angegeben ist, X steht für die Kardinalzahl eines Basissatzes der Form aug-cc-pVXZ. Als Auxiliärbasis wurde eine Basis der Form $19s14p8d6f4g3h2i$ für C, N, O, F und Ne und der Form $9s6p4d3f2g$ für das Wasserstoffatom verwendet.

System	X	SCF	MP2	MP2-R12/A	MP2-R12/A'	MP2-R12/B
CH ₂ (¹ A ₁)	2	9.76155	0.11141	0.05033	0.05015	0.04675
	3	9.72247	0.03860	0.01847	0.01838	0.01850
	4	9.71932	0.01654	0.00951	0.00946	0.01379
	5	9.71860	0.00768	0.00336	0.00337	0.01372
H ₂ O	2	6.56620	0.21834	0.17546	0.17537	0.17422
	3	6.55268	0.18766	0.17217	0.17212	0.16680
	4	6.54823	0.17319	0.16739	0.16737	0.16848
	5	6.54695	0.16674	0.16220	0.16220	0.16305
NH ₃	2	8.22205	0.26816	0.19514	0.19520	0.16579
	3	8.17867	0.21889	0.19843	0.19813	0.17487
	4	8.17610	0.19996	0.19213	0.19214	0.18751
	5	8.17560	0.19243	0.18578	0.18580	0.18420
HF	2	5.38622	0.19198	0.15700	0.15690	0.16178
	3	5.53106	0.16456	0.15150	0.15145	0.14939
	4	5.36149	0.15090	0.14583	0.14581	0.14841
	5	5.36037	0.14530	0.14090	0.14090	0.14242
N ₂	2	23.73714	0.25077	0.19783	0.19780	0.19889
	3	23.73079	0.18258	0.16074	0.16350 ¹	0.16092
	4	23.72201	0.16309	0.15164	0.15883	0.15016
	5	23.72036	0.15285	0.14628	0.14637	0.14766
CO	2	24.80462	0.13494	0.07807	0.07801	0.06229
	3	24.74702	0.06744	0.04805	0.05655 ¹	0.03115 ¹
	4	24.72758	0.04638	0.03557	0.03665	0.03462
	5	24.72472	0.03659	0.03077	0.03092	0.03092
Ne	2	3.15021	0.09869	0.07438	0.07433	0.07177
	3	3.13496	0.08965	0.08310	0.08290	0.07676
	4	3.12858	0.08497	0.08612	0.08606	0.09006
	5	3.12479	0.08267	0.08109	0.08110	0.08308
F ₂	2	38.46985	0.04672	-0.00456	-0.00114 ¹	-0.01209
	3	38.53898	-0.00931	-0.02392	-0.02546 ¹	-0.02669 ¹
	4	38.54096	-0.02735	-0.02969	-0.03065 ¹	-0.02420
	5	38.54376	-0.03568	-0.04056	-0.04057 ¹	-0.04252 ¹

¹ Die Matrix **B** hat negative Eigenwerte.

Tabelle B.4: Berechnete Quadrupolmomente in atomaren Einheiten ea_0^2 . Der Ursprung lag dabei im Massenschwerpunkt. Für SCF ist das Gesamtquadrupolmoment angegeben, während für die korrelierten Methoden nur der Korrelationsanteil zum Gesamtquadrupolmoment $\theta_{\text{model}} - \theta_{\text{SCF}}$ angegeben ist, X steht für die Kardinalzahl eines Basissatzes der Form aug-cc-pVXZ. Als Auxiliärbasis wurde eine Basis der Form 19s14p8d6f4g3h2i für C, N, O, F und Ne und der Form 9s6p4d3f2g für das Wasserstoffatom verwendet.

System	X	SCF	MP2	MP2-R12/A	MP2-R12/A'	MP2-R12/B
CH ₂ (¹ A ₁)	2	-1.95627	-0.01649	0.00668	0.00695	0.01314
	3	-1.91367	0.01012	0.01431	0.01427	0.01394
	4	-1.91507	0.01391	0.01315	0.01321	0.00866
	5	-1.91636	0.01581	0.01439	0.01438	-0.00426
H ₂ O	2	-0.08017	-0.00195	-0.00288	-0.00280	-0.00296
	3	-0.09071	-0.00556	-0.00482	-0.00491	-0.00669
	4	-0.09041	-0.00682	-0.00555	-0.00557	-0.00205
	5	-0.09109	-0.00686	-0.00718	-0.00718	-0.00884
NH ₃	2	-1.97964	-0.09985	-0.06668	-0.06676	-0.02892
	3	-1.94699	-0.09905	-0.09548	-0.09516	-0.07279
	4	-1.94888	-0.10005	-0.09926	-0.09929	-0.09219
	5	-1.95021	-0.10049	-0.09854	-0.09858	-0.09266
HF	2	1.86275	-0.02333	-0.02459	-0.02453	-0.03467
	3	1.86287	-0.01270	-0.01067	-0.01087	-0.01871
	4	1.86269	-0.00733	-0.00249	-0.00256	-0.00019
	5	1.86051	-0.00526	-0.00374	-0.00374	-0.00343
N ₂	2	-0.89362	-0.28439	-0.27675	-0.27680	-0.28305
	3	-0.92529	-0.26079	-0.25013	-0.25317 ¹	-0.24891
	4	-0.92501	-0.26153	-0.24981	-0.25769	-0.23960
	5	-0.92856	-0.25954	-0.25700	-0.25710	-0.25689
CO	2	-1.58087	0.01041	0.02604	0.02604	0.05012
	3	-1.54463	0.03641	0.04029	0.03303	0.07784
	4	-1.52910	0.03777	0.04221	0.04049 ¹	0.04712 ¹
	5	-1.52909	0.03959	0.04018	0.03997	0.03576
F ₂	2	0.67546	0.21291	0.21408	0.21332 ¹	0.21427
	3	0.53301	0.24992	0.25208	0.25396 ¹	0.24399 ¹
	4	0.51010	0.25839	0.26140	0.26180 ¹	0.26368
	5	0.49369	0.26210	0.26309	0.26316 ¹	0.26581 ¹

¹ Die Matrix **B** hat negative Eigenwerte.

Tabelle B.5: Berechnete kartesische Komponenten des elektronischen Ladungsmomentes zweiter Ordnung $\Phi_{\alpha\beta}$ von N_2 in atomaren Einheiten (ea_0^2). Für SCF ist der Gesamtwert angegeben, während für die Korrelationsmethoden nur der Korrelationsanteil $\theta_{\text{model}} - \theta_{\text{SCF}}$ angegeben ist. Als Auxiliärbasis wurde eine Basis der Form $19s14p8d6f4g3h2i$ für C, N, O, F und Ne und der Form $9s6p4d3f2g$ für das Wasserstoffatom verwendet.

Basis	$\alpha\beta$	SCF	MP2	MP2-R12/A	MP2-R12/A'	MP2-R12/B
aug-cc-pVDZ	z^2	23.73714	0.25077	0.19783	0.19780	0.19889
	x^2	7.77174	-0.03362	-0.07893	-0.07900	-0.08416
	$z^2 - x^2$	15.96540	0.28439	0.27676	0.27680	0.28305
aug-cc-pVTZ	z^2	23.73079	0.18258	0.16074	0.16350	0.16092
	x^2	7.73372	-0.07821	-0.08939	-0.08968	-0.08799
	$z^2 - x^2$	15.99707	0.26079	0.25013	0.25317	0.24891
aug-cc-pVQZ	z^2	23.72201	0.16309	0.15164	0.15883	0.15016
	x^2	7.72522	-0.09844	-0.09817	-0.09886	-0.08944
	$z^2 - x^2$	15.99679	0.26153	0.24981	0.25770	0.23960
aug-cc-pV5Z	z^2	23.72036	0.15285	0.14628	0.14637	0.14765
	x^2	7.72002	-0.10669	-0.11072	-0.11073	-0.10924
	$z^2 - x^2$	16.00034	0.25954	0.25700	0.25710	0.25689

Tabelle B.6: Ein-Elektronen Darwin Terme in atomaren Einheiten E_h , X steht für die Kardinalzahl eines Basissatzes der Form aug-cc-pVXZ. Als Auxiliärbasis wurde eine Basis der Form 19s14p8d6f4g3h2i für C, N, O, F und Ne und 9s6p4d3f2g für das Wasserstoffatom verwendet.

System	X	SCF	MP2	MP2-R12/A	MP2-R12/A'	MP2-R12/B
CH ₂ (¹ A ₁)	2	0.061037	0.061032	0.061036	0.061036	0.061040
	3	0.061243	0.061262	0.061262	0.061262	0.061255
	4	0.062488	0.062505	0.062505	0.062505	0.062505
	5	0.062987	0.063006	0.063005	0.063005	0.062998
H ₂ O	2	0.198922	0.198897	0.198898	0.198899	0.198898
	3	0.199836	0.199907	0.199904	0.199903	0.199899
	4	0.203706	0.203750	0.203749	0.203749	0.203749
	5	0.205139	0.205189	0.205188	0.205187	0.205184
NH ₃	2	0.114715	0.114696	0.114698	0.114698	0.114698
	3	0.115140	0.115166	0.115165	0.115165	0.115154
	4	0.117382	0.117403	0.117402	0.117402	0.117402
	5	0.118276	0.118301	0.118300	0.118300	0.118293
HF	2	0.322688	0.322650	0.322651	0.322652	0.322650
	3	0.324477	0.324334	0.324471	0.324470	0.324446
	4	0.330421	0.330492	0.330490	0.330490	0.330492
	5	0.333016	0.333093	0.333092	0.333092	0.333083
N ₂	2	0.230697	0.230613	0.230628	0.230628	0.230634
	3	0.231637	0.231616	0.231619	0.231612 ¹	0.231573
	4	0.236075	0.236041	0.236041	0.236044	0.236040
	5	0.237859	0.237838	0.237837	0.237837	0.237818
CO	2	0.260552	0.260530	0.260540	0.260540	0.260540
	3	0.261612	0.261704	0.261704	0.261690 ¹	0.261640 ¹
	4	0.266729	0.266800	0.266800	0.266801	0.266799
	5	0.268659	0.268740	0.268740	0.268739	0.268712
Ne	2	0.496653	0.496572	0.496579	0.496581	0.496576
	3	0.499701	0.499926	0.499920	0.499918	0.499911
	4	0.509234	0.509294	0.509293	0.509292	0.509293
	5	0.512932	0.512997	0.512998	0.512998	0.512997
F ₂	2	0.646686	0.646652	0.646661	0.646671 ¹	0.646654
	3	0.650167	0.650468	0.650467	0.650465 ¹	0.650153 ¹
	4	0.662388	0.662539	0.662537	0.662536 ¹	0.662538
	5	0.667570	0.667736	0.667737	0.667737 ¹	0.667705 ¹

¹ Die Matrix **B** hat negative Eigenwerte.

Tabelle B.7: Masse-Geschwindigkeits Term in atomaren Einheiten E_h , X steht für die Kardinalzahl eines Basissatzes der Form aug-cc-pVXZ. Als Auxiliärbasis wurde eine Basis der Form 19s14p8d6f4g3h2i für C, N, O, F und Ne und der Form 9s6p4d3f2g für das Wasserstoffatom verwendet.

System	X	SCF	MP2	MP2-R12/A	MP2-R12/A'	MP2-R12/B
CH ₂ (¹ A ₁)	2	-0.075821	-0.075824	-0.075833	-0.075833	-0.075839
	3	-0.076011	-0.076067	-0.076068	-0.076067	-0.076055
	4	-0.077322	-0.077378	-0.077378	-0.077378	-0.077377
	5	-0.077853	-0.077911	-0.077910	-0.077910	-0.077894
H ₂ O	2	-0.250429	-0.250435	-0.250452	-0.250453	-0.250452
	3	-0.251375	-0.251651	-0.251649	-0.251648	-0.251644
	4	-0.255441	-0.255675	-0.255675	-0.255674	-0.255672
	5	-0.256882	-0.257128	-0.257127	-0.257127	-0.257115
NH ₃	2	-0.143441	-0.143452	-0.143463	-0.143463	-0.143463
	3	-0.143857	-0.143988	-0.143989	-0.143989	-0.143969
	4	-0.146187	-0.146315	-0.146315	-0.146315	-0.146314
	5	-0.147105	-0.147242	-0.147241	-0.147241	-0.147223
HF	2	-0.408823	-0.408777	-0.408806	-0.408808	-0.408805
	3	-0.411063	-0.410585	-0.411058	-0.411057	-0.411012
	4	-0.416987	-0.417347	-0.417346	-0.417345	-0.417345
	5	-0.419714	-0.420084	-0.420084	-0.420084	-0.420061
N ₂	2	-0.288758	-0.288751	-0.288782	-0.288782	-0.288794
	3	-0.289729	-0.289910	-0.289915	-0.289902 ¹	-0.289830
	4	-0.294281	-0.294442	-0.294443	-0.294448	-0.294440
	5	-0.296099	-0.296287	-0.296285	-0.296285	-0.296246
CO	2	-0.327182	-0.327233	-0.327261	-0.327261	-0.327262
	3	-0.328200	-0.328559	-0.328560	-0.328532 ¹	-0.328435 ¹
	4	-0.333573	-0.333895	-0.333894	-0.333896	-0.333889
	5	-0.335538	-0.335881	-0.335880	-0.335879	-0.335821
Ne	2	-0.632969	-0.632785	-0.632839	-0.632843	-0.632830
	3	-0.636429	-0.637133	-0.637130	-0.637128	-0.637116
	4	-0.646391	-0.646819	-0.646823	-0.646821	-0.646823
	5	-0.650366	-0.650802	-0.650805	-0.650805	-0.650801
F ₂	2	-0.819486	-0.819488	-0.819546	-0.819561 ¹	-0.819531
	3	-0.823241	-0.824220	-0.824225	-0.824222 ¹	-0.823623 ¹
	4	-0.836134	-0.836852	-0.836853	-0.836852 ¹	-0.836854
	5	-0.841551	-0.842295	-0.842298	-0.842298 ¹	-0.842230 ¹

¹ Die Matrix **B** hat negative Eigenwerte.

Tabelle B.8: Berechnete Quadrupolmomente von HF in atomaren Einheiten (ea_0^2). Der Ursprung lag dabei im Massenschwerpunkt. Für SCF ist das Gesamtquadrupolmoment angegeben, während für die korrelierten Methoden nur der Korrelationsanteil zum Gesamtquadrupolmoment $\theta_{\text{model}} - \theta_{\text{SCF}}$ angegeben ist. Als Auxiliärbasis wurde eine Basis der Form $19s14p8d6f4g3h2i$ für C, N, O, F und Ne und der Form $9s6p4d3f2g$ für das Wasserstoffatom verwendet.

Basissatz	SCF	MP2	CCSD	Auxiliärbasissatz	MP2-R12/A
cc-pCVDZ	1.64735	-0.06590	-0.07678	cc-pCVTZ	-0.04593
cc-pCVTZ	1.68916	-0.04970	-0.05724	cc-pCVQZ	-0.04351
cc-pCVQZ	1.70577	-0.02917	-0.03930	cc-pCV5Z	-0.03252
cc-pCV5Z	1.71856	-0.01154	-0.02722	cc-pCV5Z	-0.01472
cc-pwCVDZ	1.64729	-0.06572	-0.07662	cc-pwCVTZ	-0.04461
cc-pwCVTZ	1.68916	-0.04984	-0.05737	cc-pwCVQZ	-0.04359
cc-pwCVQZ	1.70572	-0.02917	-0.03932	cc-pwCV5Z	-0.02990
cc-pwCV5Z	1.71857	-0.01152	-0.02721	cc-pwCV5Z	-0.01433
aug-cc-pCVDZ	1.73523	-0.01423	-0.03222	aug-cc-pCVTZ	-0.00574
aug-cc-pCVTZ	1.73492	-0.00426	-0.02371	aug-cc-pCVQZ	0.00143
aug-cc-pCVQZ	1.73509	0.00077	-0.01874	aug-cc-pCV5Z	0.00433
aug-cc-pCV5Z	1.73281	0.00278	-0.01759	aug-cc-pCV5Z	0.00422
d-aug-cc-pCVDZ	1.75855	-0.01581	-0.03520	d-aug-cc-pCVTZ	-0.05517
d-aug-cc-pCVTZ	1.73228	-0.00332	-0.02331	d-aug-cc-pCVQZ	0.00417
d-aug-cc-pCVQZ	1.73405	0.00157	-0.01868	d-aug-cc-pCV5Z	0.00405
d-aug-cc-pCV5Z	1.73245	0.00323	-0.01744	d-aug-cc-pCV5Z	0.00541
t-aug-cc-pCVDZ	1.76116	-0.01459	-0.03413	t-aug-cc-pCVTZ	-0.02410
t-aug-cc-pCVTZ	1.73499	-0.00244	-0.02265	t-aug-cc-pCVQZ	0.00348
t-aug-cc-pCVQZ	1.73305	0.00174	-0.01858	t-aug-cc-pCV5Z	0.00493
t-aug-cc-pCV5Z	1.73224	0.00318	-0.01747	t-aug-cc-pCV5Z	0.00531

Tabelle B.9: Berechnete Quadrupolmomente von BH in atomaren Einheiten (ea_0^2). Der Ursprung lag dabei im Massenschwerpunkt. Für SCF ist das Gesamtquadrupolmoment angegeben, während für die korrelierten Methoden nur der Korrelationsanteil zum Gesamtquadrupolmoment $\theta_{\text{model}} - \theta_{\text{SCF}}$ angegeben ist. Als Auxiliarbasis wurde eine Basis der Form $19s14p8d6f4g3h2i$ für C, N, O, F und Ne und der Form $9s6p4d3f2g$ für das Wasserstoffatom verwendet.

Basis set	SCF	MP2	CCSD	Auxiliarbasissatz	MP2-R12/A
cc-pCVDZ	-2.79127	0.12937	0.30077	cc-pCVTZ	0.16946
cc-pCVTZ	-2.73020	0.18577	0.34189	cc-pCVQZ	0.20502
cc-pCVQZ	-2.70073	0.19837	0.34581	cc-pCV5Z	0.20995
cc-pCV5Z	-2.70073	0.20170	0.34851	cc-pCV5Z	0.22208
cc-pwCVDZ	-2.79946	0.13804	0.30696	cc-pwCVTZ	0.17344
cc-pwCVTZ	-2.73281	0.19328	0.34731	cc-pwCVQZ	0.20844
cc-pwCVQZ	-2.70011	0.20103	0.34768	cc-pwCV5Z	0.20941
cc-pwCV5Z	-2.70063	0.20284	0.34921	cc-pwCV5Z	0.22058
aug-cc-pCVDZ	-2.69644	0.11328	0.27198	aug-cc-pCVTZ	0.15083
aug-cc-pCVTZ	-2.67072	0.17193	0.32322	aug-cc-pCVQZ	0.18093
aug-cc-pCVQZ	-2.67285	0.19124	0.33691	aug-cc-pCV5Z	0.19442
aug-cc-pCV5Z	-2.67438	0.19648	0.33969	aug-cc-pCV5Z	0.20082
d-aug-cc-pCVDZ	-2.69620	0.11295	0.27380	d-aug-cc-pCVTZ	0.15426
d-aug-cc-pCVTZ	-2.67536	0.17170	0.32305	d-aug-cc-pCVQZ	0.18287
d-aug-cc-pCVQZ	-2.67470	0.19053	0.33674	d-aug-cc-pCV5Z	0.19591
d-aug-cc-pCV5Z	-2.67421	0.19615	0.33972	d-aug-cc-pCV5Z	0.20156
t-aug-cc-pCVDZ	-2.69549	0.11272	0.27340	t-aug-cc-pCVTZ	0.16493
t-aug-cc-pCVTZ	-2.67544	0.17179	0.32318	t-aug-cc-pCVQZ	0.18250
t-aug-cc-pCVQZ	-2.67467	0.19055	0.33670	t-aug-cc-pCV5Z	0.19599
t-aug-cc-pCV5Z	-2.67421	0.19613	0.33972	t-aug-cc-pCV5Z	0.20127

Tabelle B.10: Molekulare Quadrupolmomente θ (in ea_0^2) berechnet in einer t-aug-cc-pV(5/6)Z Basis ausgehend von numerischen Ableitungen. Der Ursprung lag dabei im Massenschwerpunkt. Es wurden die gleichen Geometrien wie in Tabelle und zugrundegelegt. N steht für die Anzahl korrelierter Elektronen.

System	N	SCF	MP2-R12/A	MP2-R12/B	CCSD-R12	CCSD[T]-R12	CCSD(T)-R12
BH	4	-2.67430	-2.49634	-2.49638	-2.34708	-2.32330	-2.32305
	6	-2.67430	-2.47406	-2.47452	-2.33335	-2.30455	-2.30413
HF	8	1.73223	1.73688	1.73675	1.71539	1.71348	1.71338
	10	1.73223	1.73730	1.73715	1.71590	1.71383	1.71382

Tabelle B.11: SCF und MP2-R12/A elektronische Energien (in atomaren Einheiten), erhalten mit einem erweiterten QZV-Basissatz für 9 stationäre Punkte auf der Potentialfläche des Wasserdimeres. N steht für die Anzahl der imaginären Frequenzen.

Struktur	N	E_{SCF}	$E_{\text{MP2-R12}}$
1	0	-152.139623	-152.742595
3	2	-152.139209	-152.741721
4	1	-152.138388	-152.741417
5	2	-152.138101	-152.741067
6	3	-152.138172	-152.741008
8 ¹	3	-152.135339	-152.736710
9	1	-152.137652	-152.739587
10	2	-152.136686	-152.738126
11 ²	2	-152.132351	-152.733674
Monomer ³		-76.067067	-76.367321

¹ Die maximale Komponente des kartesischen Gradienten beträgt $2.8 \cdot 10^{-5} E_h/a_0$, die Energieänderung im Vergleich zur letzten Iteration war kleiner als $1 \cdot 10^{-6} E_h$.

² Die maximale Komponente des kartesischen Gradienten beträgt $1.4 \cdot 10^{-5} E_h/a_0$, die Energieänderung im Vergleich zur letzten Iteration war kleiner als $1 \cdot 10^{-6} E_h$.

³ H₂O-Monomer in der Geometrie des Monomers in der Basis des Monomers.

Tabelle B.12: Optimierte intramolekulare, geometrische Parameter von H_2O und $(\text{H}_2\text{O})_2$, die auf dem Niveau von MP2-R12 in einer erweiterten QZV-Basis erhalten wurden. Die Bindungslängen r_{XY} sind in Å, die Winkel in Grad angegeben. Die Werte in Klammern entsprechen den in einer früheren Studie [72] auf dem Niveau von CCSD(T)/TZ2P(f,d)+ dif erhaltenen. Die Nummerierung der Atome entspricht der in Abbildung 5.1.

Struktur	$r_{\text{O}_1\text{H}_1}$	$r_{\text{O}_1\text{H}_2}$	$r_{\text{O}_2\text{H}_3}$	$r_{\text{O}_2\text{H}_4}$	$\theta_{\text{H}_1\text{O}_1\text{H}_2}$	$\theta_{\text{H}_3\text{O}_1\text{H}_4}$
Monomer	0.9586 (0.9589)	0.9586 (0.9589)	104.4 (104.16)	...
1	0.9576 (0.9581)	0.9661 (0.9653)	0.9595 (0.9597)	0.9595 (0.9597)	104.76 (104.45)	104.83 (104.58)
3	0.9575 (0.9579)	0.9647 (0.9640)	0.9589 (0.9590)	0.9583 (0.9585)	104.81 (104.48)	105.31 (105.04)
4	0.9583 (0.9585)	0.9619 (0.9616)	0.9583 (0.9586)	0.9619 (0.9616)	105.13 (104.84)	105.13 (104.84)
5	0.9580 (0.9583)	0.9616 (0.9614)	0.9580 (0.9583)	0.9616 (0.9614)	105.24 (104.95)	105.24 (104.95)
6	0.9578 (0.9580)	0.9613 (0.9611)	0.9578 (0.9580)	0.9613 (0.9611)	105.37 (105.14)	105.37 (105.14)
8	0.9592 (0.9594)	0.9592 (0.9594)	0.9592 (0.9594)	0.9592 (0.9594)	103.32 (103.15)	103.32 (103.15)
9	0.9591 (0.9596)	0.9591 (0.9596)	0.9595 (0.9593)	0.9595 (0.9593)	101.67 (101.56)	104.63 (104.42)
10	0.9590 (0.9591)	0.9590 (0.9591)	0.9590 (0.9592)	0.9590 (0.9592)	102.02 (101.91)	104.28 (104.09)
11	0.9586	0.9586	0.9587	0.9587	105.31	105.31

Tabelle B.13: Optimierte intermolekulare, geometrische Parameter von $(\text{H}_2\text{O})_2$, die auf dem Niveau von MP2-R12 in einer erweiterten QZV-Basis erhalten wurden. Die Bindungslängen r_{XY} sind in Å, die Winkel in Grad angegeben. Die Werte in Klammern entsprechen den in einer früheren Studie [72] auf dem Niveau von CCSD(T)/TZ2P(f,d)+ dif erhaltenen. Die Nummerierung der Atome entspricht der in Abbildung 5.1.

Struktur	$r_{\text{O}_2\text{H}_2}$	$\theta_{\text{O}_1\text{H}_2\text{O}_2}$	$\theta_{\text{H}_3\text{O}_2\text{O}_1}$	$\theta_{\text{H}_4\text{O}_2\text{O}_1}$	$\tau_{\text{O}_2\text{H}_2\text{O}_1\text{H}_1}$	$\tau_{\text{H}_3\text{O}_2\text{O}_1\text{H}_2}$	$\tau_{\text{H}_4\text{O}_2\text{O}_1\text{H}_2}$
1	1.9474 (1.9485)	171.68 (172.92)	110.41 (119.50)	110.41 (110.50)	180.00 (180.00)	122.27 (122.37)	-122.27 (-122.37)
3	1.9714 (1.9813)	165.69 (167.59)	109.50 (109.96)	145.19 (145.00)	180.00 (180.00)	180.00 (180.00)	0.00 (0.00)
4	2.2702 (2.2796)	114.35 (114.84)	134.64 (132.32)	47.46 (47.15)	137.71 (134.78)	114.10 (111.86)	180.00 180.00
5	2.2729 (2.2810)	111.79 (112.52)	147.98 (145.10)	49.45 (48.95)	-157.41 (-153.28)	-123.18 (-118.27)	167.51 (-167.68)
6	2.2745 (2.2756)	109.98 (110.27)	156.25 (155.80)	50.88 (50.66)	180.00 (180.00)	180.00 (180.00)	180.00 (180.00)
8	3.1587 (3.1140)	92.66 (92.24)	70.68 (70.84)	70.68 (70.84)	-63.69 (-64.02)	180.00 (180.00)	67.57 (67.93)
9	2.5228 (2.5154)	112.02 112.03	127.69 (127.79)	127.69 (127.79)	0.00 (0.00)	-90.00 (-90.00)	90.00 (90.00)
10	2.6846 (2.6830)	112.87 (112.92)	127.86 (127.95)	127.86 (127.95)	0.00 (0.00)	0.0 (0.00)	180.0 (180.00)
11	3.3845	114.33	52.66	52.66	0.00	-90.00	-90.00

Tabelle B.14: Einige ausgewählte geometrische Parameter, wobei die Bindungslängen in Å und der Winkel in Grad angegeben sind. Die obere Zeile bezieht sich jeweils auf die Studie von van Duijneveldt *et al.* [71] (MP2 in einer IOM Basis, counterpoisekorrigiert), die zweite auf die Studie von Smith *et al.*, in der eine 6-311+G(d,p) Basis für die Strukturen 1, 4 und 9 und ein 6-31+G(d,p)-Basissatz für die restlichen verwendet wurde, die dritte jeweils auf die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse und die unterste jeweils auf die von Tschumper *et al.* erhaltenen Parameter.

Method	Struktur	$r_{\text{O}_1\text{O}_2}$	$r_{\text{H}_2\text{O}_1}$	$r_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$\theta_{\text{O}_1\text{H}_2\text{O}_2}$
MP2	1	2.896	0.965	1.944	176.7
MP2(IOM)	1	2.936	0.9572	1.984	172.4
MP2-R12	1	2.907	0.9661	1.947	171.68
CCSD(T)	1	2.909	0.9653	1.948	172.92
MP2	3	2.916	0.968	1.970	169.1
MP2(IOM)	3	2.949	0.9572	2.011	166.2
MP2-R12	3	2.916	0.9647	1.971	165.70
CCSD(T)	3	2.930	0.9640	1.981	167.59
MP2	4	2.770	0.962	2.278	112.0
MP2(IOM)	4	2.838	0.9572	2.307	114.3
MP2-R12	4	2.807	0.9619	2.270	114.35
CCSD(T)	4	2.822	0.9616	2.280	114.84
MP2	5	2.746	0.966	2.275	109.6
MP2(IOM)	5	2.810	0.9572	2.310	111.8
MP2-R12	5	2.777	0.9616	2.273	111.79
CCSD(T)	5	2.794	0.9614	2.281	112.52
MP2	6	2.735	0.965	2.276	108.5
MP2(IOM)	6	2.786	0.9572	2.311	109.9
MP2-R12	6	2.755	0.9613	2.275	109.98
CCSD(T)	6	2.760	0.9611	2.276	110.27
MP2	8	3.382	0.963	3.144	90.9
MP2(IOM)	8	3.392	0.9572	3.213	-
MP2-R12	8	3.344	0.9592	3.159	92.66
CCSD(T)	8	3.294	0.9594	3.114	92.24
MP2	9	2.918	0.960	2.462	112.03
MP2(IOM)	9	3.064	0.9572	2.591	-
MP2-R12	9	3.017	0.9595	2.523	112.02
CCSD(T)	9	3.010	0.9596	2.515	112.03
MP2	10	3.105	0.963	2.630	112.97
MP2(IOM)	10	3.242	0.9572	2.762	-
MP2-R12	10	3.182	0.9590	2.685	112.87
CCSD(T)	10	3.182	0.9591	2.683	112.92

Tabelle B.15: Die Wirkung von Verbesserungen von Methode und Basissatz auf den optimierten O-O Abstand der Strukturen 1, 8 und 9 in Å. In Spalte 2 ist der auf dem Niveau von MP2 in einem IOM Basissatz unter Berücksichtigung der CP-Korrektur optimierte O-O Abstand aufgeführt. In Spalten 3 bis 6 finden sich die Veränderungen des O-O Abstandes infolge des Wechsels der Methode oder der Basis.

Struktur	r_{MP2}^1	$\Delta r_{\text{CCSD(T)}}^1$	$\Delta r_{\text{MP2-NCP}}^2$	$\Delta r_{\text{CCSD(T)-NCP}}^2$	$\Delta r_{\text{MP2-R12}}^2$	r_{kor}^3	$r_{\text{CCSD(T)-NCP}}^4$	$r_{\text{MP2-R12-NCP}}$
1	2.936	0.003 ⁵	-0.060	-0.054	-0.024 ⁵	2.915	2.909	2.907
8	3.392	-0.069 ⁵	-0.109	-0.123	-0.033 ⁵	3.290	3.294	3.344
9	3.064	-0.019 ⁵	-0.059	-0.056	-0.031 ⁵	3.014	3.010	3.017

¹ Aus Referenz [71], IOM Basis, counterpoisekorrigiert.

² Aus Referenz [71], IOM Basis, nicht counterpoisekorrigiert (NCP).

³ Aus Referenz [71], bester ab initio Wert, erhalten durch Kombination von Spalten 3 und 6.

⁴ Aus Referenz [72].

⁵ Es wurde ausschließlich der O-O Abstand variiert.

Tabelle B.16: Wechselwirkungsenergien in kJ/mol für auf verschiedenem Niveau optimierte Geometrien: MP2 in einem IOM Basissatz unter Berücksichtigung der CP-Korrektur [71] (Spalten 2 bis 6), CCSD(T) in einem TZ2P(f,d)+dif Basissatz [72] (Spalten 7 bis 8) und MP2-R12 in einer erweiterten QZV Basis (Spalte 9). Die Ergebnisse in Spalte 6 erhält man durch Kombination von ΔE_{MP2} aus Spalte 2 mit den Ergebnissen, die in Spalten 4 und 5 dargestellt sind.

Struktur	ΔE_{MP2}^1	ΔE_{CCSD}^1	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^1$	$\Delta E_{\text{MP2-R12}}^2$	ΔE_{kor}^1	$\Delta E_{\text{MP2-R12}}^3$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^3$	$\Delta E_{\text{MP2-R12}}$
1	19.66	18.96	19.79	20.52	20.65	20.76	20.88	20.88
3	17.51	16.86	17.53	18.26	18.28	18.46	18.51	18.59
4	16.70	16.06	16.88	17.57	17.75	17.77	17.95	17.79
5	15.82	15.09	15.85	16.66	16.70	16.86	16.90	16.87
6	15.67	14.94	15.64	16.53	16.51	16.78	16.72	16.72
8	4.99	5.19	5.52	5.26	5.79	5.43	5.94	5.43
9	11.94	11.97	12.40	12.47	12.93	13.02	13.40	12.98
10	8.39	8.52	8.79	8.77	9.18	9.21	9.54	9.15

¹ Aus Referenz [71], counterpoisekorrigiert.

² Aus Referenz [71], nicht counterpoisekorrigiert.

³ Aus Referenz [72], nicht counterpoisekorrigiert.

Tabellenverzeichnis

2.1	Explizite Ausdrücke für die Matrixelemente der Matrizen \mathbf{V} , \mathbf{T} und \mathbf{X} im Rahmen der CABS-Näherung. p' , q' ... bezeichnen dabei die komplementäre Basis.	20
4.1	Zeiten für die Berechnung der verschiedenen Terme des R12-Beitrags zur MP2-R12 Energie und zum Einelektronenbeitrag des MP2-R12-Gradienten	43
4.2	Zeiten für die Berechnung der verschiedenen Terme des Zweielektronenbeitrags zum R12-Beitrag des MP2-R12 Gradienten	45
B.1	Kartesische Koordinaten der Kerne der einzelnen Moleküle in Bohrschen Radien	66
B.2	Berechnete Dipolmomente	67
B.3	Berechnete elektronische Ladungsmomente zweiter Ordnung	68
B.4	Berechnete Quadrupolmomente	69
B.5	Berechnete kartesische Komponenten des elektronischen Ladungsmomentes zweiter Ordnung von N_2	70
B.6	Ein-Elektronen Darwin Terme	71
B.7	Masse-Geschwindigkeits Term	72
B.8	Berechnete Quadrupolmomente von HF	73
B.9	Berechnete Quadrupolmomente von BH	74
B.10	Hartree-Fock (SCF) und explizit korrelierte molekulare Quadrupolmomente berechnet in einer t-aug-cc-pV(5/6)Z Basis ausgehend von numerischen Ableitungen.	75
B.11	SCF und MP2-R12/A elektronische Energien	76
B.12	Optimierte intramolekulare, geometrische Parameter von H_2O und $(\text{H}_2\text{O})_2$	77
B.13	Optimierte intermolekulare, geometrische Parameter von H_2O und $(\text{H}_2\text{O})_2$	78
B.14	Einige ausgewählte geometrische Parameter von $(\text{H}_2\text{O})_2$	79
B.15	Die Wirkung von Verbesserungen von Methode und Basissatz auf den optimierten O-O Abstand der Strukturen 1, 8 und 9	80
B.16	Wechselwirkungsenergien für auf verschiedenem Niveau optimierte Geometrien	81

Abbildungsverzeichnis

2.1	Das Coulombloch am Beispiel des Grundzustandes des Heliumatoms	5
2.2	Die CI-Wellenfunktion des Grundzustandes des Heliumatoms	7
2.3	Die CI-, die CI-R12- und die exakte Wellenfunktion des Grundzustandes des Heliumatoms	9
4.1	Schematische Darstellung der Berechnung der Zweielektronenbeiträge des R12-Beitrags zum MP2-R12-Gradienten	44
5.1	Strukturen der berechneten H ₂ O-Dimere	59

Literaturverzeichnis

- [1] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Mechanics*, Mc Graw-Hill (1982).
- [2] R. J. Bartlett, in *Modern Electronic Structure Theory*, S. 1047, (Herausgeber: D. R. Yarkony), World Scientific Singapore (1995).
- [3] L. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- [4] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.*, **54**, 347 (1929).
- [5] W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta*, **68**, 445 (1985).
- [6] W. Klopper und W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Letters*, **134**, 17 (1986).
- [7] F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4607 (2003).
- [8] S. Ten-no und F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **119**, 5358 (2003).
- [9] A. J. May und F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **121**, 4479 (2004).
- [10] E. F. Valeev, *Chem. Phys. Letters*, **395**, 190 (2004).
- [11] P. Wind, W. Klopper und T. Helgaker, *Theor. Chem. Acc.*, **106**, 280 (2001).
- [12] P. Wind, W. Klopper und T. Helgaker, *Theor. Chem. Acc.*, **107**, 173 (2002).
- [13] Die Daten für die Beschreibung des Coulombbloches, sowie für die CI- und die CI-R12-Wellenfunktion wurden freundlicherweise von Dr. H. Fliegl und Dr. D. Tew zur Verfügung gestellt.
- [14] T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.*, **10**, 151 (1957).
- [15] R. T. Pack und W. B. Brown, *J. Chem. Phys.*, **45**, 556 (1966).
- [16] W. Kutzelnigg und J. D. Morgan III, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4484 (1992).
- [17] W. Kutzelnigg und J. D. Morgan III, *erratum*, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8821 (1992).
- [18] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.*, **65**, 209 (1930).
- [19] H. M. James und A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.*, **1**, 825 (1933).

-
- [20] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, **258**, 402 (1960).
- [21] K. Singer, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, **258**, 412 (1960).
- [22] K. Szalewicz, B. Jeziorski, H. J. Monkhorst und J. G. Zabolitzky, J. Chem. Phys., **78**, 1420 (1983).
- [23] K. Szalewicz, B. Jeziorski, H. J. Monkhorst und J. G. Zabolitzky, J. Chem. Phys., **79**, 5543 (1983).
- [24] W. Cencek und J. Rychlewski, J. Chem. Phys., **98**, 1252 (1993).
- [25] W. Cencek und J. Rychlewski, J. Chem. Phys., **102**, 2533 (1995).
- [26] W. Kutzelnigg und W. Klopper, J. Chem. Phys., **94**, 1985 (1991).
- [27] W. Klopper, R. Röhse und W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Letters, **178**, 445 (1991).
- [28] W. Klopper und C. C. M. Samson, J. Chem. Phys., **116**, 6297 (2002).
- [29] N. C. Handy, J. Chem. Phys., **51**, 3205 (1969).
- [30] A. Lüchow und J. B. Anderson, J. Chem. Phys., **105**, 4636 (1996).
- [31] S. Manten und A. Lüchow, J. Chem. Phys., **115**, 5362 (2001).
- [32] A. Lüchow und J. B. Anderson, Annu. Rev. Phys. Chem., **51**, 501 (2000).
- [33] J. W. A. Lester und R. N. Barnett, *Monte Carlo Quantum Methods for Electronic Structure*, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, S. 1735, (Herausgeber: P. V. R. Schleyer), Wiley, Chichester (1998).
- [34] D. P. Tew und W. Klopper, J. Chem. Phys., **123**, 74101 (2005).
- [35] S. Ten-no, Chem. Phys. Letters, **398**, 56 (2004).
- [36] W. Klopper und J. Noga, in *Explicitly Correlated Functions in Chemistry and Physics - Theory and Applications*, S. 149, (Herausgeber: J. Rychlewski), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003).
- [37] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*.
- [38] W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-no und E. F. Valeev, Int. Rev. Phys. Chem., **25**, 427 (2006).
- [39] W. Klopper und R. Röhse, Theor. Chim. Acta, **83**, 441 (1992).
- [40] W. Klopper, J. Chem. Phys., **120**, 10893 (2004).
- [41] T. Helgaker und J. Almlöf, Int. J. Quantum Chem., **26**, 275 (1984).

- [42] T. Helgaker, in *Geometrical Derivatives of Energy Surfaces and Molecular Properties*, S. 1, (Herausgeber: P. Jørgensen und J. Simons), Reidel, Dordrecht, Niederlande (1986).
- [43] P. Jørgensen und J. Simons, *J. Chem. Phys.*, **79**, 334 (1983).
- [44] J. Simons, P. Jørgensen und T. Helgaker, *Chem. Phys.*, **86**, 413 (1984).
- [45] P. Jørgensen und T. Helgaker, *J. Chem. Phys.*, **89**, 1560 (1988).
- [46] T. Helgaker und P. Jørgensen, *Theor. Chim. Acta*, **75**, 111 (1989).
- [47] T. Helgaker und P. Jørgensen, *Calculation of Geometrical Derivatives in Molecular Electronic Structure Theory*, in *Methods in Computational Molecular Physics*, S. 353, (Herausgeber: S. Wilson und G. H. F. Diercksen), Plenum, New York (1992).
- [48] L. Brillouin, *J. Phys.*, **3**, 373 (1932).
- [49] N. C. Handy und H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **81**, 1525 (1979).
- [50] E. Kordel, C. Villani und W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, **122**, 214306 (2005).
- [51] M. Schütz, H.-J. Werner, R. Lindh und F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **121**, 737 (2004).
- [52] L. E. McMurchie und E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.*, **26**, 218 (1978).
- [53] H. Fliegl, W. Klopper und C. Hättig, *J. Chem. Phys.*, **122**, 0841107 (2005).
- [54] H. Fliegl, W. Klopper und C. Hättig, *J. Chem. Phys.*, **124**, 044112 (2006).
- [55] H. Fliegl, W. Klopper und C. Hättig, *Int. J. Quantum Chem.*, **106**, 2306 (2006).
- [56] K. Hald, A. Halkier, P. Jørgensen, S. Coriani, C. Hättig und T. Helgaker, *J. Chem. Phys.*, **118**, 2985 (2003).
- [57] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. und R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6796 (1992).
- [58] T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- [59] T. Helgaker, H. J. Å. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, A. A. Auer, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Hättig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettrema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. B. Pedersen, T. A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor und O. Vahtras, *DALTON, a molecular electronic structure program* (2005).
- [60] A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.*, **12**, 107 (1967).

- [61] K. A. Peterson und T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, **117**, 10548 (2002).
- [62] Die Basissätze wurden der “Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database“, Version 10/21/03 entnommen, so wie sie von der Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, das zum Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA gehört und vom U.S. Ministerium für Energie finanziert wird, entwickelt und zur Verfügung gestellt wurden.
- [63] J. Noga, W. Klopper, T. Helgaker und P. Valiron, *DIRCCR12-OS, ein direktes CCSD(T)-R12 Programm* (2003).
- [64] A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker und P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.*, **111**, 4424 (1999).
- [65] F. H. D. Leeuw und A. Dynamus, *J. Mol. Spectrosc.*, **48**, 427 (1973).
- [66] A. Halkier, H. Larsen, J. Olsen, P. Jørgensen und J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **110**, 734 (1999).
- [67] V. Spirko, P. Piecuch, A. E. Kondo und J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **104**, 4716 (1996).
- [68] A. J. Sadlej, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **53**, 1995 (1988).
- [69] P. Piecuch, A. E. Kondo, V. Spirko und J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **104**, 4699 (1996).
- [70] B. J. Smith, D. J. Swanton, J. A. Pople, H. F. Schaefer III und L. Radom, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1240 (1990).
- [71] J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, P. J. A. Ruttink, W. M. Klopper, W. T. M. Mooij und F. B. van Duijneveldt (2003), nicht veröffentlicht.
- [72] G. S. Tschumper, M. L. Leininger, B. C. Hoffman, E. F. Valeev, H. F. Schaefer III und M. Quack, *J. Chem. Phys.*, **116**, 690 (2002).
- [73] J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, W. T. M. Mooij und F. B. van Duijneveldt, *PCCP*, **5**, 1168 (2003).
- [74] T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.*, **66**, 492 (1977).
- [75] T. R. Dyke, K. M. Mack und J. S. Muentzer, *J. Chem. Phys.*, **66**, 498 (1977).
- [76] J. A. Odutola und T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5062 (1980).
- [77] L. H. Coudert, F. J. Lovas, R. D. Suenram und J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6290 (1987).
- [78] J. A. Odutola, T. A. Hu, D. Prinslow, S. E. O’dell und T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5352 (1988).

- [79] W. T. M. Mooij, F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt und B. P. van Eijck, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9872 (1999).
- [80] J. Baker, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1085 (1993).
- [81] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5829 (1994).
- [82] W. Klopper und J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6127 (1995).
- [83] A. Glöß, C. Villani und W. Klopper, in Vorbereitung.
- [84] R. Ahlrichs, M. Bär, H. Horn und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 165 (1989).

Veröffentlichungen

- P. Weis, T. Bierweiler, E. Vollmer und M. M. Kappes, *Au₉⁺: rapid isomerization reactions at 140 K*, J. Chem. Phys. **117**, 9294 (2002)
- E. Vollmer, M. Kordel und T. Koslowski, *Variational approach to electron transfer in bridged diruthenium complexes*, J. Phys. Chem. **218**, 611 (2004)
- P. Weis, O. Welz, E. Vollmer und M. M. Kappes, *Structures of mixed gold-silver cluster cations (Ag_mAu_n⁺, m + n < 6): Ion mobility measurements and density functional calculations*, J. Chem. Phys. **120**, 677 (2004)
- E. Kordel, C. Villani, and W. Klopper, *Analytic calculation of first-order molecular properties at the explicitly correlated second-order Møller-Plesset level: Basis-set limits for the molecular quadrupole moments of BH and HF*, J. Chem. Phys. **122**, 214306 (2005)

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. M. Klopper für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung dieser Arbeit, sowie die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. R. Ahlrichs danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Andreas Glöß möchte ich für viele hilfreiche Diskussionen, die ruhige und freundliche Atmosphäre in unserem Zimmer, sowie für seine stete Hilfsbereitschaft im Zusammenhang mit allen Fragen zu Hardware- und Softwareproblemen danken.

Des Weiteren sei an dieser Stelle allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise Klopper, Ahlrichs und Furche gedankt. Cristian Vilani danke ich für die Hilfe und die gute Zusammenarbeit im Zusammenhang mit dieser Arbeit, Claire Samson für ihren Witz und ihre Offenheit, Heike Fliegl und Tobias Pankewitz für das Korrekturlesen der Arbeit, Jorge Aguilera Iparraguirre und David Tew für ihre stete Diskussionsbereitschaft und viele hilfreiche Diskussionen, Marco Kattannek für seine Hilfe in Computerangelegenheiten, Yannick Carissan, Angela Bihlmeier, Sebastian Höfener, Florian Bischoff, Nate Crawford und allen anderen für die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit hat meine Familie beigetragen. Sie hat mich in vielerlei Hinsicht unterstützt. An dieser Stelle möchte ich mich insbesondere bei meinen Eltern und Schwiegereltern für alles bedanken, was sie nicht nur im Zusammenhang mit der Betreuung von Sophie für mich getan haben. Mattias danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit, sowie die Unterstützung und den Rückhalt, den er mir gegeben hat.

