

Heike Fliegl

# Coupled-Cluster-R12-Methoden mit Auxiliarbasisfunktionen





Heike Fliegl

**Coupled-Cluster-R12-Methoden mit Auxiliarbasisfunktionen**



# **Coupled-Cluster-R12-Methoden mit Auxiliarbasisfunktionen**

von  
Heike Fliegl



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)  
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2006

### **Impressum**

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
[www.uvka.de](http://www.uvka.de)



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

Universitätsverlag Karlsruhe 2006  
Print on Demand

ISBN-13: 978-3-86644-061-6  
ISBN-10: 3-86644-061-8





# **Coupled-Cluster-R12–Methoden mit Auxiliarbasisfunktionen**

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

**Heike Fliegl**

aus Temeschburg

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta  
1. Gutachter: Prof. Dr. W. Klopper  
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Ahlrichs  
Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 2006



---

*Für meine Eltern.*



---

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. M. Klopper als meinem Doktorvater danke ich für die interessante Themenstellung und die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit. Seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft werden mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. C. Hättig, der mich während seiner Habilitationszeit in Karlsruhe die vergangenen drei Jahre engagiert betreut hat. Er hat mir viele wertvolle Hinweise sowohl beim seitenslangen Herleiten der Coupled-Cluster-R12- und -Antwort-Gleichungen als auch bei deren Computer-Implementierung gegeben. Seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft werden mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Herzlich danke ich auch Prof. Dr. R. Ahlrichs für seine Betreuung während der ersten drei Monate meiner Arbeit bevor Prof. Dr. W. M. Klopper diese nach seinem Umzug nach Karlsruhe persönlich übernehmen konnte.

Herrn Prof. Dr. J. Noga danke ich dafür, dass er für meine Arbeit eine lokale CCSD(R12)-Testversion zur Verfügung gestellt hat. Herrn Prof. Dr. H.-J. Werner danke ich dafür, dass er für meine Arbeit verschiedene Geometriedaten zur Verfügung gestellt hat. Herrn Prof. Dr. M. Olzmann danke ich für den Anstoß zur Berechnung der elektronischen Bindungsenergie des  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Komplexes und für die gute Zusammenarbeit.

Mein Dank für das Korrekturlesen der Arbeit geht an Dr. Olaf Hübner, Markus Armbruster, Angela Bihlmeier, Dmitrij Rappoport, Andreas Glöß und Dr. Claudia Schrot. Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Andreas Köhn, Dr. David Tew, Oliver Welz, Dr. Florian Weigend, Dr. Filipp Furche, Dr. Daniel Boese und Dmitrij Rappoport für viele interessante und zum Teil sehr lebhaft geführte Diskussionen bedanken.

Zu besonderem Dank bin ich den Systemadministoren Marco Kattannek, Andreas Glöß und Frank Imhoff verpflichtet, auf deren Unterstützung ich bei Rechnerproblemen immer zählen durfte. Des Weiteren möchte ich meinen gegenwärtigen und ehemaligen Zimmerkolleginnen und -kollegen Dr. Paola Nava, Dr. Claire Samson, Angela Bihlmeier, Dr. Yannick Carissan, Florian Bischoff und Sebastian Höfener für das gute Miteinander danken. In diesem Zusammenhang danke ich auch Prof. Dr. Hans Wondratschek sehr herzlich für seine freundliche Anteilnahme. Mein Dank für die gute Arbeitsatmosphäre gilt allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Klopper und Ahlrichs, Dr. Peter Deglmann, Dr. Uwe Huniar, Dr. Klaus May, Dr. Barbara Unterreiner, Dr. Nathaniel Crawford, Dr. Cristian Villani, Dr. Marek Sierka, Dr. Armin Hellweg, Dr. Christian Neiss, Elena Kordel, Tobias Pankewitz, Jorge Aguilera, Rafal Bachorz, Priv. Doz. Dr. Karin Fink, Ursula Legeland und Manuela Kühn.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem Zentrum für funktionelle Nanostrukturen (CFN), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Universität Karlsruhe.



# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. Einführung in die Coupled–Cluster–Antworttheorie</b>             | <b>5</b>  |
| 2.1. Coupled–Cluster Wellenfunktion und Grundzustandsenergie . . . . . | 5         |
| 2.2. Coupled–Cluster–Antworttheorie für Anregungsenergien . . . . .    | 7         |
| 2.2.1. Zeitabhängige Coupled–Cluster–Wellenfunktion und Quasienergie . | 7         |
| 2.2.2. Coupled–Cluster–Lagrange– und Antwortfunktion . . . . .         | 8         |
| 2.2.3. Coupled–Cluster–Antwortgleichungen und Anregungsenergien . .    | 10        |
| <b>3. Einführung in die R12–Theorie</b>                                | <b>13</b> |
| 3.1. Elektronenkorrelation . . . . .                                   | 13        |
| 3.1.1. Fermi–Korrelation und Coulomb–Korrelation . . . . .             | 14        |
| 3.2. Das Coulomb–Loch und die „Cusp“–Bedingung . . . . .               | 15        |
| 3.2.1. Die Problematik der Basissatzkonvergenz . . . . .               | 16        |
| 3.3. Explizit korrelierte Wellenfunktionen . . . . .                   | 19        |
| 3.3.1. Der klassische lineare R12–Ansatz . . . . .                     | 19        |
| 3.3.2. Der moderne lineare R12–Ansatz . . . . .                        | 20        |
| 3.3.3. Effizienz des linearen R12–Ansatzes . . . . .                   | 22        |
| 3.3.4. Der exponentielle R12–Ansatz . . . . .                          | 24        |
| <b>4. Coupled–Cluster–R12–Theorie</b>                                  | <b>27</b> |
| 4.1. Der Coupled–Cluster–R12–Ansatz . . . . .                          | 27        |
| 4.2. Der CCSD–R12–Ansatz . . . . .                                     | 28        |
| 4.3. CCSD–R12– und CC2–R12–Grundzustandsenergie . . . . .              | 29        |
| 4.4. CC2–R12–Anregungsenergien . . . . .                               | 31        |
| 4.5. Formulierung der R12–Beiträge zur CC2–R12–Grundzustandsenergie .  | 33        |
| 4.5.1. Einführung der Auxiliarbasis . . . . .                          | 35        |
| 4.5.2. Formulierung der Matrizen B und C . . . . .                     | 39        |
| 4.5.3. Die Standardnäherungen . . . . .                                | 43        |
| 4.6. Formulierung der R12–Beiträge zu den CC2–R12–Anregungsenergien .  | 44        |
| <b>5. Die CCSD(R12)–Näherung</b>                                       | <b>47</b> |
| 5.1. Die CCSD(R12)–Coupled–Cluster–Gleichungen . . . . .               | 47        |
| 5.1.1. Formulierung der R12–Beiträge für das CCSD(R12)–Modell . .      | 49        |
| 5.2. Erweiterung des CCSD(R12) auf das CCSD(T)(R12)–Modell . . . . .   | 51        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>6. Implementierung des CC2-R12–Modells</b>   | <b>53</b>  |
| 6.1. Allgemeine Vorbemerkung . . . . .  | 53         |
| 6.2. R12–Beiträge im Rahmen von Ansatz 1 . . . . .  | 56         |
| 6.3. R12–Beiträge im Rahmen von Ansatz 2 . . . . .  | 58         |
| <b>7. Implementierung der CCSD(R12)–Näherung</b>  | <b>61</b>  |
| 7.1. Generelle Strategie . . . . .  | 61         |
| 7.2. Implementierung der R12–Beiträge . . . . .   | 62         |
| <b>8. Anwendungen des CC2-R12–Modells</b>   | <b>67</b>  |
| 8.1. Vorgehensweise . . . . .   | 67         |
| 8.2. Atome . . . . .  | 68         |
| 8.3. Moleküle . . . . .   | 72         |
| 8.4. Analyse der R12–Beiträge zu den berechneten Anregungsenergien . . . . .                              | 78         |
| 8.5. Zusammenfassung . . . . .  | 83         |
| <b>9. Anwendungen der CCSD(R12)–Näherung</b>  | <b>87</b>  |
| 9.1. Berechnung von CCSD(R12)–Grundzustandsenergien . . . . .   | 87         |
| 9.1.1. Vorgehensweise . . . . .   | 87         |
| 9.1.2. Ergebnisse . . . . .   | 88         |
| 9.1.3. Zusammenfassung . . . . .  | 95         |
| 9.2. Berechnung von CCSD(T)(R12)–Reaktionsenergien . . . . .  | 97         |
| 9.2.1. Vorgehensweise . . . . .   | 98         |
| 9.2.2. Ergebnisse . . . . .   | 99         |
| 9.2.3. Zusammenfassung . . . . .  | 104        |
| 9.3. Berechnung der elektronischen Bindungsenergie des SO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O Dimers . . . . . | 107        |
| 9.3.1. Motivation . . . . .   | 107        |
| 9.3.2. Vorgehensweise . . . . .   | 109        |
| 9.3.3. Ergebnisse . . . . .   | 112        |
| 9.3.4. Zusammenfassung . . . . .  | 114        |
| <b>10. Zusammenfassung und Ausblick</b>   | <b>115</b> |
| <b>A. Abkürzungen</b>   | <b>117</b> |
| <b>B. Explizite Ausdrücke für das CC2-R12–Modell</b>  | <b>119</b> |
| <b>C. Abbildungen zu Kapitel 6</b>  | <b>127</b> |
| <b>D. Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 8</b>   | <b>137</b> |
| <b>E. Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 9</b>   | <b>169</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>F. Konstruktion der Basen aus Abschnitt 9.3.</b> | <b>199</b> |
| F.1. Orbitalbasis für Schwefel . . . . .            | 200        |
| F.2. Orbitalbasis für Sauerstoff . . . . .          | 200        |
| F.3. Orbitalbasis für Wasserstoff . . . . .         | 200        |
| F.4. Auxiliarbasen . . . . .                        | 201        |



# 1. Einleitung

Coupled–Cluster–(CC)–Modelle [1–3] eignen sich sehr gut, um genaue Grundzustandsenergien zu berechnen. Sie gehören zu den Post–Hartree–Fock–Methoden [4] und sind im Gegensatz zum klassischen Hartree–Fock–Verfahren [5–7] in der Lage, die Elektronenkorrelationsenergie [8] zu erfassen. Diese ist als Differenz zwischen der exakten und der Hartree–Fock–Energie definiert. Im Gegensatz zu Konfigurationswechselwirkungsverfahren (CI) sind CC–Modelle großenkonsistent und führen bei gleicher Anregungsklasse zu genaueren Ergebnissen. Ein weiterer Vorteil von Coupled–Cluster–Methoden ist, dass eine Klassifizierung in verschiedene Anregungsklassen vorgenommen werden kann, um diese Modelle in einer Hierarchie systematisch zusammenzufassen [9, 10]. Dies ist bei Dichtefunktionalmethoden (DFT) [11], die in Bezug auf den Rechenaufwand billiger als CC–Methoden sind, nicht der Fall. Mit steigender Hierarchiestufe steigen der nötige Rechenaufwand und die Genauigkeit der Ergebnisse an. Eine Abschätzung des Rechenaufwands kann über das formale Skalierungsverhalten erhalten werden. Definiert man die Systemgröße  $N$  als Anzahl der verwendeten Basisfunktionen, so kann die CC–Hierarchie der verschiedenen CC–Modelle gemäß CCS ( $\mathcal{O}(N^4)$ ), CC2 [2] ( $\mathcal{O}(N^5)$ ), CCSD [3, 12, 13] ( $\mathcal{O}(N^6)$ ), CC3 [14, 15] ( $\mathcal{O}(N^7)$ ), CCSDT ( $\mathcal{O}(N^8)$ ) [9, 10] und so weiter formuliert werden. Das jeweilige Skalierungsverhalten ist in Klammern angegeben. Diese Hierarchie führt systematisch zu Full–CI–Ergebnissen [4, 16] und damit zu einer exakten Lösung der Schrödinger–Gleichung [17, 18] im Rahmen der Born–Oppenheimer–Näherung [19] und der verwendeten Einelektronenbasis [20]. Durch Kombination von Coupled–Cluster– und Antwort–Theorie sind auch frequenzabhängige molekulare Eigenschaften wie Anregungsenergien, Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten im Rahmen von Coupled–Cluster–Verfahren zugänglich [1, 21–24]. Dabei ändert sich die oben beschriebene Hierarchie der Coupled–Cluster–Modelle nicht [9, 10].

Einer der großen Nachteile von CC–Methoden liegt in der langsamen Konvergenz der berechneten Grundzustandsenergien mit der verwendeten Einelektronenbasis zum Basisatzlimit und dem damit verbundenen hohen Rechenaufwand. Dieses langsame Konvergenzverhalten gilt nicht nur für CC–Modelle, sondern für alle Korrelationsmethoden, deren Wellenfunktionen aus Slater–Determinanten aufgebaut werden, wie beispielsweise CI–Verfahren. Allgemein wurde das langsame Konvergenzverhalten zu  $(\ell + 1)^{-3}$  bestimmt, wobei mit  $\ell$  die maximale Drehimpulsquantenzahl des Basissatzes bezeichnet wird [25–28]. In diesem Zusammenhang wird auch vom sogenannten „Basissatzkonvergenzproblem“ gesprochen. Ein möglicher Ausweg aus dieser Problematik liegt in der Verwendung von explizit korrelierten Wellenfunktionen. Bereits 1929 konnte Hylleraas [29] für das He–Atom

zeigen, dass die Verwendung eines Korrelationsfaktors innerhalb der Wellenfunktion, der vom interelektronischen Abstand  $r_{12}$  abhängt, eine außerordentlich gute Beschreibung der kurzreichweitigen Elektronenkorrelation ermöglicht. Heute hat sich dieses Forschungsgebiet fest in der Quantenchemie etabliert. 1985 wurde von Kutzelnigg der lineare R12–Ansatz [30] eingeführt, der bis heute oftmals als Grundlage zur Entwicklung von explizit korrelierten Wellenfunktionsmodellen gebraucht wird. Durch Verwendung des linearen R12–Ansatzes konnte bereits 1987 das auf der Møller–Plesset–Störungstheorie zweiter Ordnung [31] basierende explizit korrelierte MP2-R12–Modell [32] entwickelt werden. In den folgenden Jahren wurden neue Ansätze und verschiedenste Näherungen entwickelt sowie effizientere Algorithmen und Implementierungen vorgestellt [33–53]. Angesichts der Erfolge auf MP2–Niveau, die durch Verwendung von explizit korrelierten Wellenfunktionen erzielt wurden, lag es nahe, dieses Verfahren auch auf Coupled–Cluster–Modelle anzuwenden. Noga *et al.* [38–40] kombinierten 1992 den linearen R12–Ansatz mit der CC–Theorie und entwickelten explizit korrelierte CC-R12–Methoden wie CCSD-R12 und CCSD(T)-R12, die die Berechnung von hochgenauen Grundzustandsenergien ermöglichen [41, 42, 54–56]. In diesem Zusammenhang kann davon ausgegangen werden, dass sowohl auf dem linearen R12–Ansatz als auch auf anderen Korrelationsfaktoren basierende explizit korrelierte Wellenfunktionsmodelle [50–52] gute Ansätze zur Überwindung des Basissatzkonvergenzproblems von Grundzustandsenergien sind. Allerdings blieb die Anwendbarkeit dieser CC-R12–Methoden aufgrund ihrer Komplexität und der Notwendigkeit der Verwendung großer Basissätze und des damit verbundenen Rechenaufwands bisher auf kleine Systeme (bis zu 5 Atomen) beschränkt [32, 55].

Die Weiterentwicklung der CC-R12–Verfahren sollte deshalb die Erweiterung der Anwendbarkeit auf größere Systeme (bis zu 20 Atome) unter Beibehaltung der bisherigen Genauigkeit zum Ziel haben. Es ist zu erwarten, dass Verfahren wie die „resolution of the identity“–(RI)–Näherung [47], die Verwendung von Auxiliarbasen [47] und „density fitting“ Techniken [45], die sich bereits beim MP2-R12–Modell bewährt haben, für die Entwicklung einer robusten Näherung auf CCSD-R12–Niveau hilfreich sind. Weiterhin ist bekannt, dass die R12–Beiträge zur Grundzustandsenergie am Basissatzlimit verschwinden. Mit zunehmender Basissatzgröße werden also die R12–Beiträge immer kleiner. Dieses Verhalten sollte bei der Entwicklung eines Näherungsverfahrens ebenfalls berücksichtigt werden.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist, diese R12–Beiträge auf CCSD-R12–Niveau in Abhängigkeit der verwendeten Basis theoretisch näher zu untersuchen und zu identifizieren, welche dieser Beiträge ohne signifikante Einbußen an Genauigkeit vernachlässigbar sind. Auf dieser Grundlage soll ein Näherungsmodell entwickelt, implementiert und angewendet werden, das die Berechnung größerer Systeme auf CCSD-R12–Niveau unter Verwendung von Auxiliarbasisfunktionen ermöglicht.

Des Weiteren gibt es bisher keine Erkenntnisse darüber, inwieweit die Verwendung von explizit korrelierten Wellenfunktionen sich zur Berechnung molekularer frequenzabhängiger Eigenschaften eignet. Die Berechnung molekularer Eigenschaften ist in Bezug auf die

Komplexität der Theorie und den notwendigen Rechenaufwand oft deutlich anspruchsvoller als die Berechnung von Grundzustandsenergien. Im Rahmen einer Antworttheorie eignen sich beispielsweise Møller–Plesset–Störungstheorie [31] und CI–Verfahren, abgesehen von der Full–CI–Methode, nicht zur Berechnung von optischen Eigenschaften und Anregungsenergien [57–60]. Eine Methode, die zu genauen Grundzustandsenergien führt, muss dies nicht zwangsläufig auch für Anregungsenergien und frequenzabhängige Eigenschaften tun, wie beispielsweise Studien von Werner *et al.* für lokale explizit korrelierte Methoden belegen [61, 62]. Trotzdem sollte prinzipiell untersucht werden, inwieweit die Verwendung von explizit korrelierten Wellenfunktionsmodellen zu einer Verbesserung der Basissatzkonvergenz bei Anwendungen in Coupled–Cluster–Antwortrechnungen führt und welche Probleme eventuell auftreten. Eine systematische Untersuchung sollte mit dem in der CC–Hierarchie am niedrigsten stehenden CC–Modell und den mit dem geringsten theoretischen und rechnerischen Aufwand zugänglichen molekularen Eigenschaften, also Anregungsenergien, beginnen. Da im Bereich der MP2–R12–Theorie bereits viele Arbeiten vorliegen, auf welche zurückgegriffen werden kann, ist die erstmalige Untersuchung von Anregungsenergien im Rahmen der CC2–R12–Methode, die auf dem MP2–Modell aufbaut, sinnvoll.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile, die mit Theorie, Implementierung und Anwendung überschrieben werden können. In Kapitel 2 wird eine kurze Einführung in die Coupled–Cluster– und Antwort–Theorie gegeben. Danach wird in Kapitel 3 das Basisatzkonvergenzproblem näher erläutert und eine Einführung in die R12–Theorie gegeben. Kapitel 4 beschäftigt sich ausführlich mit der Herleitung der Formeln zur Berechnung von CC2–R12–Anregungsenergien im Rahmen der Ansätze 1 und 2 [44, 47]. Die theoretischen Grundlagen für das genäherte CCSD–R12–Modell werden in Kapitel 5 gelegt. Die Implementierung des CC2–R12–Modells im Rahmen der verschiedenen Ansätze wird in Kapitel 6 vorgestellt, während die Implementierung der CCSD(R12)–Näherung in Kapitel 7 behandelt wird. Danach werden Anwendungen des CC2–R12–Modells und der CCSD(R12)–Näherung in Kapitel 8 und 9 vorgestellt und diskutiert. Die vorliegende Arbeit wird anschließend in Kapitel 10 zusammengefasst.



## 2. Einführung in die Coupled–Cluster–Antworttheorie

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundprinzipien der zeitunabhängigen Coupled–Cluster–Theorie beschrieben. Danach wird erläutert, wie vertikale Anregungsenergien im Rahmen der zeitabhängigen Coupled–Cluster–Antworttheorie zugänglich gemacht werden können. Es wird dabei kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben. Ziel ist es, die wichtigsten Zusammenhänge zwischen beiden Theorien, die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind, aufzuzeigen. Ein guter Überblick über die Coupled–Cluster– und Antworttheorie findet sich in Ref. [1, 4, 21–24, 57, 58, 63, 64].

### 2.1. Coupled–Cluster Wellenfunktion und Grundzustandsenergie

Die in dieser Arbeit beschriebene Coupled–Cluster–Theorie ist ein nicht–variationelles Verfahren. Die Coupled–Cluster–Wellenfunktion

$$|\text{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\text{HF}\rangle \quad (2.1)$$

wird durch einen exponentiellen Ansatz definiert. Die Referenz–Funktion  $|\text{HF}\rangle$  kann prinzipiell beliebig gewählt werden, meist ist sie jedoch ein Hartree–Fock–Grundzustand. Der Cluster–Operator für ein  $N$ –Elektronensystem

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i = \sum_{i=1}^N \sum_{\mu_i} t_{\mu_i} \hat{\tau}_{\mu_i} \quad (2.2)$$

wird als Summe über ein Produkt aus den Cluster–Amplituden  $t_{\mu_i}$  und den Anregungsoperatoren  $\hat{\tau}_{\mu_i}$  dargestellt. Diese wirken gemäß

$$\hat{\tau}_{\mu_i}|\text{HF}\rangle = |\mu_i\rangle \quad (2.3)$$

auf die Referenzfunktion und erzeugen aus dieser  $i$ –fach angeregte Determinanten, die mit  $\mu$  durchnummieriert werden. Die Beschränkung des Cluster–Operators  $\hat{T}$  durch Abbruch

der Entwicklung von  $\hat{T}$  nach beispielsweise  $\hat{T}_2$  oder  $\hat{T}_3$  definiert die „truncated“ Coupled–Cluster–Modelle CCSD und CCSDT. Die Anwendbarkeit dieser Art von Coupled–Cluster–Modellen ist aufgrund der Restriktion von  $\hat{T}$  auf solche Systeme beschränkt, die durch eine gute Referenzfunktion beschrieben werden können. Eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger–Gleichung

$$\hat{H}|\text{CC}\rangle = E|\text{CC}\rangle \quad (2.4)$$

unter Verwendung des Variationstheorems gestaltet sich als äußerst schwierig.  $\hat{H}$  steht hier für den Hamilton–Operator und  $E$  für die Gesamtenergie des Systems. Durch den Ansatz der Coupled–Cluster–Wellenfunktion resultieren beim Variationsverfahren Terme, deren Lösung kompliziert und deren Berechnung sehr aufwändig und teuer ist. Üblicherweise umgeht man dieses Problem durch Anwenden einer Projektionstechnik, bei der Gleichung (2.4) auf die Zustände  $\langle \text{HF}|$  und  $\{\langle \text{HF}|\tau_\mu^\dagger e^{-\hat{T}}\}$  projiziert wird. Dies hat den Vorteil, dass die Baker–Campbell–Hausdorff–Entwicklung von  $e^{-\hat{T}}\hat{H}e^T$  bereits nach dem Vierfach–Kommutator abbricht, da der Hamilton–Operator nur Terme, die sich nicht mehr als durch eine Doppelanregung voneinander unterscheiden, miteinander koppeln kann. Des Weiteren kann bei diesem Verfahren im Gegensatz zum variationellen Ansatz auf die Berechnung der Ableitung des Energieerwartungswerts und damit der Coupled–Cluster–Wellenfunktion nach den Cluster–Amplituden verzichtet werden. Unter Verwendung der Projektionstechnik ergibt sich die Coupled–Cluster–Energie zu

$$E_{\text{CC}} = \langle \text{HF} | \hat{H} e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle \quad (2.5)$$

und die Coupled–Cluster–Gleichungen zu

$$\langle \mu_i | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle = 0, \quad (2.6)$$

welche iterativ gelöst werden können und zu den Cluster–Amplituden führen. Geht man von einem nicht beschränkten Clusteroperator und vollständig optimierten Cluster–Amplituden aus, so entspricht die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger–Gleichung innerhalb der gewählten Einelektronenorbitalbasis genau der Lösung des vollen Konfigurationswechselwirkungsverfahrens (Full–CI) und damit der exakten Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger–Gleichung. Normalerweise wird allerdings nicht der volle Clusteroperator, sondern ein auf beispielsweise Zweifach– oder Dreifachanregungen beschränkter Operator verwendet. Dies hat zur Konsequenz, dass das Ergebnis aufgrund der genäherten Wellenfunktion nicht mehr der exakten Lösung entspricht. Dennoch ergeben sich aus dem exponentiellen Ansatz der Coupled–Cluster–Wellenfunktion mehrere Vorteile. Zum einen bleibt die Eigenschaft der *Größenkonsistenz* trotz der Beschränkung des Clusteroperators erhalten. Das bedeutet, dass die Coupled–Cluster–Energie eine extensive Größe ist, sie verhält sich additivseparabel und alle aus ihr abgeleiteten physikalischen Größen zeigen das richtige Verhalten in Abhängigkeit von der Systemgröße. Dies ist beispielsweise für einen linearen Ansatz der Wellenfunktion, wie er bei Konfigurationswechselwirkungsverfahren (CI) verwendet wird, nicht der Fall. Ist die Voraussetzung der Größenkonsistenz nicht gegeben, so wird die Beschreibung größerer Systeme zunehmend schwierig bis unmöglich. Zum anderen beinhaltet die Coupled–Cluster–Wellenfunktion trotz der Beschränkung des Cluster–Operators Beiträge aus allen Determinanten der Full–CI–Wellenfunktion. Das

hat zur Konsequenz, dass Coupled–Cluster–Modelle im Vergleich zu CI–Verfahren ein deutlich beschleunigtes Konvergenzverhalten zum Full–CI–Limit aufweisen. Deshalb sind beispielsweise CCSD–Ergebnisse genauer als CISD–Resultate.

Die Residuen der Coupled–Cluster–Gleichungen (2.6) werden auch als Coupled–Cluster–Vektorfunktion  $\Omega_i$  bezeichnet. Im folgenden Abschnitt wird erklärt, wie vertikale Anregungsenergien in der Coupled–Cluster–Theorie mit Hilfe der Antworttheorie zugänglich gemacht werden können.

## 2.2. Coupled–Cluster–Antworttheorie für Anregungsenergien

### 2.2.1. Zeitabhängige Coupled–Cluster–Wellenfunktion und Quasienergie

Ziel der Antworttheorie ist es, die Veränderung eines Systems als Antwort auf eine zeitabhängige Störung  $\hat{\mathcal{V}}(t, \epsilon)$  zu beschreiben. Ausgangspunkt dafür ist ein zeitabhängiger Hamilton–Operator

$$\hat{H}(t, \epsilon) = \hat{H}^{(0)} + \hat{\mathcal{V}}(t, \epsilon), \quad (2.7)$$

der in einen ungestörten zeitunabhängigen Hamilton–Operator  $\hat{H}^{(0)}$  und in eine zeitabhängige Störung

$$\hat{\mathcal{V}}(t, \epsilon) = \sum_i \hat{X}_i \epsilon_i(\omega_i) e^{-i\omega_i t} \quad (2.8)$$

zerlegt wird. Diese Störung kann als eine Summe von Fourier–Komponenten [57, 58] ange setzt werden, die sich aus  $\hat{X}_i$  hermiteschen zeitunabhängigen Operatoren und den von den Frequenzen  $\omega_i$  abhängigen Feldstärkeparametern  $\epsilon_i(\omega_i)$  zusammen setzt. Die zusätzliche Forderung, dass diese Summe stets aus Paaren von Störparametern mit  $\epsilon_i(-\omega_i) = \epsilon_i(\omega_i)^*$  gebildet wird, stellt die Hermitezität von  $\hat{\mathcal{V}}(t, \epsilon)$  sicher. Zu jedem Summationsbeitrag ist also auch der komplexe konjugierte Term enthalten. Weiterhin gilt die Forderung, dass die Störung  $\hat{\mathcal{V}}(t, \epsilon)$  adiabatisch langsam eingeschaltet wurde und im zeitunabhängigen Limit verschwindet [23].

Die zeitabhängige Coupled–Cluster–Wellenfunktion

$$|\widetilde{\text{CC}}(t, \epsilon)\rangle = \exp\left(-i \int_{t_0}^t \mathcal{W}(t', \epsilon) dt'\right) |\text{CC}(t, \epsilon)\rangle \quad (2.9)$$

setzt sich aus der zeitabhängigen Quasienergie  $\mathcal{W}(t, \epsilon)$  [58, 65, 66] und der vom Aufbau her Gl. (2.1) sehr ähnlichen, zeitabhängigen phasenisolierten Coupled–Cluster–Wellenfunktion

$$|\text{CC}(t, \epsilon)\rangle = e^{\hat{T}(t, \epsilon)} |\text{HF}\rangle \quad (2.10)$$

zusammen. Der Referenzzustand  $|\text{HF}\rangle$  steht dabei für die zeitunabhängige Hartree–Fock–Wellenfunktion des ungestörten Moleküls. Die phasenisiolierte Wellenfunktion  $|\text{CC}(t, \epsilon)\rangle$  geht im zeitunabhängigen Limit, wenn  $\hat{\mathcal{V}}(t, \epsilon) = 0$ , in die zeitunabhängige Coupled–Cluster–Wellenfunktion aus Gleichung (2.1) über. In Analogie zu Gl. (2.2) wird der zeitabhängige Clusteroperator  $\hat{T}(t, \epsilon)$  als

$$\hat{T}(t, \epsilon) = \sum_{i=1}^N \sum_{\mu_i} t_{\mu_i}(t, \epsilon) \hat{\tau}_{\mu_i} \quad (2.11)$$

definiert, mit nun ebenfalls zeitabhängigen Coupled–Cluster–Amplituden  $t_{\mu_i}(t, \epsilon)$ . Nach Einsetzen der Wellenfunktion  $|\text{CC}(t, \epsilon)\rangle$  in die zeitabhängige Schrödinger–Gleichung

$$(\hat{H}(t, \epsilon) - i \frac{\partial}{\partial t}) |\widetilde{\text{CC}}(t, \epsilon)\rangle = 0 \quad (2.12)$$

und Projektion auf den Referenzzustand  $|\text{HF}\rangle$  kann die zeitabhängige Quasienergie

$$\mathcal{W}(t, \epsilon) = \langle \text{HF} | \hat{H}(t, \epsilon) | \text{CC}(t, \epsilon) \rangle \quad (2.13)$$

ähnlich wie die Coupled–Cluster–Energie für den stationären Fall in Gl. (2.5) dargestellt werden. Unter Verwendung der Orthonormierungsbedingung

$$\langle \mu_i | \hat{\tau}_{\nu_j} | \text{HF} \rangle = \delta_{\mu_i, \nu_j} \quad (2.14)$$

und Projektion auf die Zustände  $\{\langle \mu_i | e^{-\hat{T}(t, \epsilon)}\}$  erhält man die zeitabhängigen Coupled–Cluster–Amplitudengleichungen

$$\Omega_{\mu_i}(t, \epsilon) - i \frac{\partial}{\partial t} t_{\mu_i}(t, \epsilon) = 0 \quad (2.15)$$

mit der nun ebenfalls zeitabhängigen Coupled–Cluster–Vektorfunktion

$$\Omega_{\mu_i}(t, \epsilon) = \langle \mu_i | e^{-\hat{T}(t, \epsilon)} \hat{H}(t, \epsilon) | \text{CC}(t, \epsilon) \rangle. \quad (2.16)$$

## 2.2.2. Coupled–Cluster–Lagrange– und Antwortfunktion

Aus Gl. (2.15) für die Coupled–Cluster–Amplituden und dem Ausdruck für die Quasienergie Gl. (2.13) lässt sich ein Lagrange–Funktional

$$\tilde{\mathcal{L}}(t, \epsilon) = \mathcal{W}(t, \epsilon) + \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i} (\Omega_{\mu_i}(t, \epsilon) - i \frac{\partial}{\partial t} t_{\mu_i}(t, \epsilon)), \quad (2.17)$$

mit den Lagrange–Multiplikatoren  $\bar{t}_{\mu_i}$ , im Sinne der Lagrange–Methode zur Bestimmung von Ableitungen unter Randbedingungen, konstruieren. Die in Gl. (2.17) enthaltene Zeitableitung kann durch Zeitmittelung

$$\mathcal{L}(\epsilon) = \{ \tilde{\mathcal{L}}(t, \epsilon) \}_T = \lim_{t_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} \tilde{\mathcal{L}}(t, \epsilon) dt \quad (2.18)$$

über eine Periode  $\tau$  eliminiert werden, da für periodische Funktionen das Integral einer Ableitung nach der Zeit über eine Periode verschwindet [57, 58]. Für das auf diese Weise erzeugte Lagrange–Funktional  $\mathcal{L}(\epsilon)$  gilt die Stationaritätsbedingung

$$\delta \mathcal{L}(\epsilon) = 0 \quad (2.19)$$

bezüglich der Coupled–Cluster–Amplituden  $t_\mu$  und der Lagrange–Multiplikatoren  $\bar{t}_\mu$  als Variationsparameter. Aus den Ableitungen des Lagrange–Funktional  $\mathcal{L}(\epsilon)$  nach den zugehörigen Feldstärken  $\epsilon_i(\omega_i)$  lassen sich die Coupled–Cluster–Antwortfunktionen

$$\langle\langle \hat{X}_1; \hat{X}_2, \dots, \hat{X}_n \rangle\rangle_{\omega_2, \dots, \omega_n} = \frac{1}{2} \hat{\mathcal{C}}^{\pm\omega} \left. \frac{d^n \mathcal{L}(\epsilon)}{d\epsilon_1(\omega_1) d\epsilon_2(\omega_2) \dots d\epsilon_n(\omega_n)} \right|_{\epsilon=0}, \quad (2.20)$$

unter ausschließlicher Berücksichtigung des Realteils von  $\mathcal{L}(\epsilon)$ , bestimmen. Diese Einschränkung muss vorgenommen werden, damit unphysikalische imaginäre Beiträge vermieden werden [24, 57, 58]. Der Operator  $\hat{\mathcal{C}}^{\pm\omega}$  nimmt eine Symmetrisierung der Funktion  $f$  bezüglich der Frequenzen  $\omega_i$  gemäß

$$\hat{\mathcal{C}}^{\pm\omega} f(\omega_1, \dots, \omega_n) = f(\omega_1, \dots, \omega_n) + f(-\omega_1, \dots, -\omega_n)^* \quad (2.21)$$

vor. Mit Hilfe der Antwortfunktionen lässt sich der zeitabhängige Erwartungswert eines Operators  $\hat{A}$  bezüglich des gestörten Systems in Potenzen der Störparameter entwickeln und als

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{A} \rangle\rangle(t) &= \langle 0 | \hat{A} | 0 \rangle + \sum_j \langle\langle \hat{A}; \hat{X}_j \rangle\rangle_{\omega_j} \epsilon_j(\omega_j) e^{-i\omega_j t} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{jk} \langle\langle \hat{A}; \hat{X}_j, \hat{X}_k \rangle\rangle_{\omega_j, \omega_k} \epsilon_j(\omega_j) \epsilon_k(\omega_k) e^{-i(\omega_j + \omega_k)t} + \dots \end{aligned} \quad (2.22)$$

darstellen [64]. Dabei geht man davon aus, dass der Zustand  $|0(t)\rangle$  eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger–Gleichung

$$\hat{H}(t, \epsilon) |0(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |0(t)\rangle \quad (2.23)$$

ist und im zeitunabhängigen Limit in den Eigenzustand  $|0\rangle$  des ungestörten zeitunabhängigen Hamilton–Operators  $\hat{H}^{(0)}$  übergeht. Die Beiträge aus Gl. (2.22) werden als lineare  $\langle\langle \hat{A}; \hat{X}_j \rangle\rangle_{\omega_j}$ , quadratische Antwortfunktionen  $\langle\langle \hat{A}; \hat{X}_j, \hat{X}_k \rangle\rangle_{\omega_j, \omega_k}$ , usw. bezeichnet. Für diese Arbeit sind besonders die linearen Antwortfunktionen, hier in ihrer Spektralform

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{X} \rangle\rangle_\omega = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{A} | n \rangle \langle n | \hat{X} | 0 \rangle}{\omega - (E_n - E_0)} - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{X} | n \rangle \langle n | \hat{A} | 0 \rangle}{\omega + (E_n - E_0)} \quad (2.24)$$

dargestellt [64, 67], von Interesse, da aus ihren Polstellen erster Ordnung  $\omega = \pm(E_n - E_0)$  Informationen über Anregungsenergien des ungestörten Systems zugänglich gemacht werden können. Die Zustände  $|0\rangle$  und  $|n\rangle$  sind dabei Eigenfunktionen des ungestörten Hamilton–Operators  $\hat{H}^{(0)}$  mit den Eigenwerten  $E_0$  und  $E_n$ . Die Residuen der linearen Antwortfunktionen sind mit Übergangsmomenten verknüpft und mittels der quadratischen Antwortfunktionen lassen sich beispielsweise Hyperpolarisierbarkeiten bestimmen.

### 2.2.3. Coupled–Cluster–Antwortgleichungen und Anregungsenergien

Sowohl die Cluster–Amplituden  $t_\mu(t, \epsilon)$  als auch die Lagrange–Multiplikatoren  $\bar{t}_\mu(t, \epsilon)$  können in den Fourier–Komponenten des Störfeldes gemäß

$$\begin{aligned} t_\mu(t, \epsilon) &= t_\mu^0 + \sum_j t_\mu^{X_j}(\omega_j) \epsilon_j(\omega_j) e^{-i\omega_j t} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{jk} t_\mu^{X_j X_k}(\omega_j, \omega_k) \epsilon_j(\omega_j) \epsilon_k(\omega_k) e^{-i(\omega_j + \omega_k)t} + \dots \end{aligned} \quad (2.25)$$

entwickelt werden. Die Fourierkomponenten der Cluster–Amplituden sowie der Lagrange–Multiplikatoren können aus der Stationaritätsbedingung Gl. (2.19) für das Lagrange–Funktional  $\mathcal{L}$  bestimmt werden. Es resultieren die Antwortgleichungen für die Cluster–Amplituden

$$[\mathbf{A} - \omega_\sigma \mathbf{S}] t^{X_1 \dots X_n}(\omega_1, \dots, \omega_n) = -\zeta^{X_1 \dots X_n}(\omega_1, \dots, \omega_n) \quad (2.26)$$

durch Ableitung von  $\mathcal{L}$  nach den Lagrange–Multiplikatoren  $\bar{t}$  und die Antwortgleichungen für die Lagrange–Multiplikatoren

$$\bar{t}^{X_1 \dots X_n}(\omega_1, \dots, \omega_n) [\mathbf{A} + \omega_\sigma \mathbf{S}] = -\bar{\zeta}^{X_1 \dots X_n}(\omega_1, \dots, \omega_n) \quad (2.27)$$

durch Ableitung von  $\mathcal{L}$  nach den Cluster–Amplituden  $t$ , wobei  $\omega_\sigma = \sum_{i=1}^n \omega_i$  ist. Die Überlappungsmatrix  $\mathbf{S}$  ist definiert als

$$S_{\mu_i \nu_j} = \langle \text{HF} | \hat{\tau}_{\mu_i}^\dagger \hat{\tau}_{\nu_j} | \text{HF} \rangle. \quad (2.28)$$

$\zeta^{X_1 \dots X_n}$  und  $\bar{\zeta}^{X_1 \dots X_n}$  sind die zu den Antwortgleichungen für die Cluster–Amplituden und Lagrange–Multiplikatoren  $n$ -ter Ordnung zugehörigen rechten Seiten beziehungsweise Inhomogenitäten der Antwortgleichungen, deren allgemeine Definition in Ref. [68] zu finden ist. Für den Fall erster Ordnung sind  $\zeta^{X_1}$  und  $\bar{\zeta}^{X_1}$  beispielsweise

$$\zeta_\mu^{X_1}(\omega_1) = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \epsilon_1(\omega_1) \partial \bar{t}_\mu} \right|_{\epsilon=0} \quad (2.29)$$

und

$$\bar{\zeta}_\mu^{X_1}(\omega_1) = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \epsilon_1(\omega_1) \partial t_\mu} \right|_{\epsilon=0} + \sum_\nu \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial t_\mu \partial t_\nu} \right|_{\epsilon=0} t_\nu^{X_1}(\omega_1). \quad (2.30)$$

Die Antwortgleichungen nulter Ordnung für die Cluster–Amplituden sind identisch mit den bereits aus Gl. (2.6) bekannten Coupled–Cluster–Gleichungen. Die Coupled–Cluster–Jacobi–Matrix  $\mathbf{A}$  für das ungestörte System wird als

$$A_{\mu\nu} = \left. \frac{\partial \Omega_\mu}{\partial t_\nu} \right|_{\epsilon=0} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \bar{t}_\mu \partial t_\nu} \right|_{\epsilon=0} \quad (2.31)$$

definiert und ist im Allgemeinen nicht symmetrisch. Es existieren also verschiedene rechts- und linksseitige Eigenvektoren zu  $\mathbf{A}$  mit identischen Eigenwerten. Die linearen Antwortfunktionen aus Gl. (2.24) und die Jacobi–Matrix  $\mathbf{A}$  stehen in direktem Bezug zueinander. Sie verbindet, dass die Polstellen der linearen Antwortfunktion genau dann auftreten, wenn die Anregungsenergie  $\omega$  einem Eigenwert der Jacobi–Matrix  $\mathbf{A}$  entspricht. Demnach können die Anregungsenergien eines ungestörten Systems durch lösen des Eigenwertproblems

$$(\mathbf{A} - \omega \mathbf{S}) \vec{R} = 0 \quad (2.32)$$

bestimmt werden.  $\vec{R}$  symbolisiert hier den rechtsseitigen Eigenvektor der Jacobi–Matrix. Mit Hilfe des Formalismus der Antworttheorie können also Anregungsenergien und weitere Moleküleigenschaften auf eine elegante Art und Weise zugänglich gemacht werden. Da sich diese Arbeit im Wesentlichen mit Grundzustands- und Anregungsenergien beschäftigt, wird auf die Beschreibung weiterer Moleküleigenschaften mittels der Antworttheorie verzichtet.



# 3. Einführung in die R12–Theorie

In diesem Kapitel wird eine Einführung in die R12–Theorie gegeben. Es wird kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben. Ziel ist es, ausgehend vom Begriff der Elektronenkorrelation und der Problematik der genauen Beschreibung des Coulomb–Lochs mit den zur Verfügung stehenden Basissätzen den R12–Ansatz als potentiellen Lösungsweg zu motivieren. Anschließend werden kurz verschiedene R12–Ansätze vorgestellt. Eine gute Einführung zur Elektronenkorrelation findet sich in Ref. [69], während eine gute Übersicht über die R12–Theorie in Ref. [70–75] steht.

## 3.1. Elektronenkorrelation

Um die Zielsetzung der R12–Theorie zu verstehen, muss man sich zunächst mit dem Begriff der Elektronenkorrelation auseinandersetzen.

*Korrelation* ist ein abstraktes Konzept aus der Wahrscheinlichkeitstheorie [76]. Auf elektronische Systeme angewendet, bedient man sich der Elektronendichte, um eine Aussage über das Korrelationsverhalten eines Systems zu treffen. Allgemein gilt, dass die N–Teilchendichten bis auf eine unterschiedliche Normierung identisch mit den Wahrscheinlichkeitsdichten sind. Die Elektronendichte  $\rho(\vec{r}_1)$  gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte an eines der Elektronen am Ort  $\vec{r}_1$  anzutreffen. Die Zweiteilchendichte  $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Elektron am Ort  $\vec{r}_1$  *und* ein anderes Elektron am Ort  $\vec{r}_2$  anzutreffen sind. Um die Dinge nicht unnötig zu komplizieren, geht man davon aus, dass Ein– und Zweiteilchendichten normiert sind [70]. Erfüllt die Zweiteilchendichte  $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  die Bedingung

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2), \quad (3.1)$$

so sind die beiden Teilchen unabhängig voneinander oder *unkorreliert*. Für alle anderen Fälle

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \neq \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2), \quad (3.2)$$

spricht man davon, dass die beiden Teilchen miteinander *korreliert* sind. Das bedeutet, dass der Aufenthaltsort von Teilchen 1 vom Aufenthaltsort von Teilchen 2 abhängig ist. Da die betrachteten Teilchen Elektronen sind, verwendet man in diesem Zusammenhang den Begriff der *Elektronenkorrelation*.

### 3.1.1. Fermi–Korrelation und Coulomb–Korrelation

Die Elektronenkorrelation hat im Wesentlichen zwei Ursprünge und kann in *Fermi–Korrelation* und *Coulomb–Korrelation* eingeteilt werden. Elektronen sind Fermionen, also Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$ , und folgen der Fermi–Dirac–Statistik. Das bedeutet, dass sie das *Pauli–Prinzip* erfüllen, demgemäß sich keine zwei Teilchen mit dem selben Spin am gleichen Ort aufhalten dürfen. Die zugehörige  $N$ –Elektronenwellenfunktion muss deshalb antisymmetrisch bezüglich der simultanen Vertauschung von Orts– und Spinkoordinaten zweier Teilchen sein. Das bedeutet auch, dass die Zweiteilchendichte  $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  für den Fall, dass der Abstand zweier Elektronen mit gleichem Spin gegen null geht ebenfalls null werden muss

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_1)_{\alpha\alpha} = \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_1)_{\beta\beta} = 0. \quad (3.3)$$

Dieses Verhalten der Zweiteilchendichte wird als *Fermi–Loch* bezeichnet [16, 70].

Bei der Hartree–Fock–Näherung wird die  $N$ –Elektronenwellenfunktion  $\Psi$  zur Lösung der zeitunabhängigen elektronischen Schrödinger–Gleichung als Slater–Determinante aus Ein–elektronen–Spinorbitalfunktionen angesetzt und erfüllt damit das Pauli–Prinzip. Die Elektronen werden dabei als voneinander unabhängige Teilchen in einem gemittelten Feld behandelt. Ein Elektron wird also im gemittelten Feld aller anderen Elektronen betrachtet. Diese Näherung ist natürlich nicht ausreichend, um die Elektronenkorrelation vollständig zu beschreiben, sie reicht jedoch aus, um die *Fermi–Korrelation* im Wesentlichen zu erfassen. Der verbleibende Fehler in der Grundzustandsenergie

$$E_{\text{Korrelation}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{Hartree–Fock}} \quad (3.4)$$

wird nach Löwdin [8] als *Elektronenkorrelationsenergie* bezeichnet und kann mit dem Begriff der *Coulomb–Korrelation* gleichgesetzt werden.

Unter *Coulomb–Korrelation* versteht man die Korrelation durch die Coulomb–Abstoßung zweier gleich geladener Teilchen. Genau wie bei der Fermi–Korrelation, gibt es auch bei der Coulomb–Korrelation ein *Coulomb–Loch* mit dem sich der nächste Abschnitt ausführlicher beschäftigt, da es eine wichtige Rolle spielt. Die Coulomb–Korrelation kann in *statische* (langreichweitig) und *dynamische Korrelation* (kurzreichweitig) eingeteilt werden. Bei Beschreibung der *Coulomb–Korrelation* ist man nicht mehr auf eine Hartree–Fock–Determinante beschränkt, sondern fügt beispielsweise noch andere Determinanten durch verschiedene Anregungen aus den besetzten Hartree–Fock–Orbitalen in virtuelle Orbitale der Wellenfunktion hinzu. Reicht der Ansatz einer Slater–Determinante als Referenz–Wellenfunktion nicht mehr aus, um das System qualitativ richtig zu beschreiben, so spricht man von *statischer Korrelation*. Dies kann beispielsweise bei einem Bindungsbruch der Fall sein, wenn mehrere Zustände energetisch sehr nah beieinander liegen und fast entartet sind [69]. Tritt ein solcher Fall auf, so muss auf Multireferenz–Wellenfunktionen, wie beispielsweise Multikonfigurationszustandsfunktionen (MCSCF) [77–79], zurückgegriffen werden, um die Coulomb–Korrelation richtig zu erfassen. Versagt die Hartree–Fock–Näherung nicht, so spricht man von *dynamischer Korrelation* und kann durch Hinzufügen

von vielen weiteren Determinanten zur Wellenfunktion eine quantitative Beschreibung des Systems erreichen, wie es beispielsweise bei Coupled–Cluster–Methoden der Fall ist. Ein Beispiel für *dynamische Korrelation* ist die Van–der–Waals–Wechselwirkung.

## 3.2. Das Coulomb–Loch und die „Cusp“–Bedingung

Der Begriff des *Coulomb–Lochs* kann auf eine einfache Art und Weise bildhaft dargestellt werden, indem man die Differenz zwischen der Hartree–Fock–Wellenfunktion, bei der keine Coulomb–Korrelation vorliegt, und der exakten Wellenfunktion für das Beispiel He ( ${}^1\text{S}$ ) aufrägt [4]. Dabei werden jeweils die Ortskoordinaten für den He Kern und ein Elektron fixiert. Der feste Kern–Elektron–Abstand beträgt  $\frac{1}{2}a_0$ , wobei  $a_0$  der Bohrsche Radius ( $\approx 5.291772 \cdot 10^{-11}$  m) ist. Das andere Elektron hingegen kann sich frei im Raum bewegen. Die so entstandene Differenzfläche ist in Abbildung (3.1) dargestellt. Die fixierten Positionen von Kern und Elektron sind mit einem Pfeil markiert.

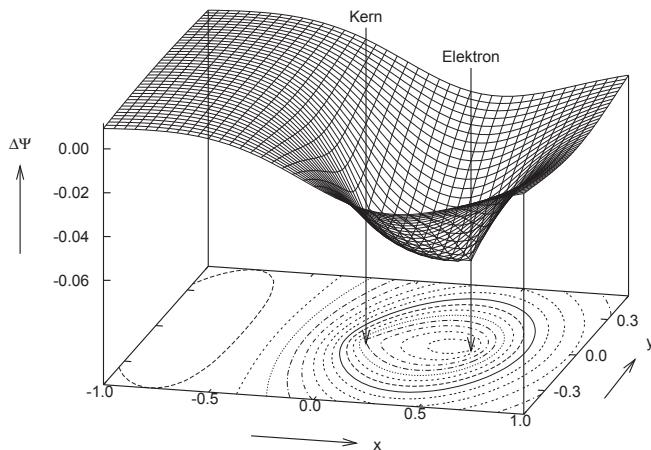


Abbildung 3.1.: Coulomb–Loch für den He ( ${}^1\text{S}$ ) Grundzustand.

Deutlich ist zu erkennen, dass die Fläche an der Position des fixierten Elektrons ein Minimum (0,5,0,-0,068) hat. Der Bereich um dieses Minimum herum wird als *Coulomb–Loch* bezeichnet. Es bedeutet, dass in der exakten Wellenfunktion das freie Elektron von dem fixierten Elektron abgestoßen wird. Da dieser Effekt gegenüber der Gesamtwellenfunktion sehr klein ist, würde er nur bei sehr genauer Betrachtung des Konturliniendiagramms der exakten Wellenfunktion auffallen. An der Stelle des fixierten Elektrons treten dort im Gegensatz zur Hartree–Fock–Wellenfunktion kleine Störungen der konzentrischen Kreise rund um den Kernort auf.

An der Stelle des Minimums in Abbildung (3.1) hat die exakte Wellenfunktion einen Scheitelpunkt, der auch als Coulomb–Scheitelpunkt oder „*coulomb cusp*“ bezeichnet wird. Seine Existenz konnte bereits 1957 von Kato [80] bewiesen werden. Für zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin ist demnach die erste Ableitung der elektronischen Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  nach dem Elektron–Elektron–Abstand  $r_{12}$  gleich der Hälfte der Wellenfunktion am Koaleszenzpunkt, wo  $r_{12}$  gleich null ist:

$$\lim_{r_{12} \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial r_{12}} \right)_{\text{rm}} = \frac{1}{2} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Big|_{r_{12}=0}, \quad (3.5)$$

wobei über den Raum gemittelt wird. In der Praxis gestaltet sich die genaue quantenmechanische Beschreibung dieses Verhaltens der exakten Wellenfunktion mit den zur Verfügung stehenden Mitteln als äußerst schwierig.

### 3.2.1. Die Problematik der Basissatzkonvergenz

Führt man eine quantenchemische Rechnung durch, so wird im Normalfall eine Atomorbitalbasis aus Gauß–Funktionen zum Aufbau der Wellenfunktion  $\Psi$  verwendet. Je nach angewendetem quantenchemischen Modell wird in dieser Basis die elektronische Schrödinger–Gleichung gelöst und die Wellenfunktion optimiert. Da die verwendete Basis im Allgemeinen nicht vollständig ist, muss neben dem Fehler der Methode auch der *Basissatzfehler* berücksichtigt werden [4]. Ziel ist es, diesen Fehler einerseits möglichst klein zu halten und andererseits durch das Hinzufügen von weiteren Basisfunktionen systematisch zu verringern, bis dieser im Idealfall einer vollständigen Basis gegen null geht.

Die Entwicklung und Optimierung von Basisfunktionen ist oft sehr aufwendig, da Koeffizienten und Exponenten der Gauß–Funktionen unabhängig voneinander optimiert werden müssen. Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen Basissätzen [20]. Für die Berechnung von Elektronenkorrelationsenergien erfreuen sich jedoch Dunnings korrelationskonsistente Basissätze aug-cc-pVXZ [81, 82] großer Beliebtheit. Sie werden durch die Kardinalzahl X charakterisiert mit  $X = 2, 3, 4, 5, 6$ . In diesem Zusammenhang spricht man auch von „double–, triple–, quadruple– $\zeta$ “ usw. Basissätzen, wobei mit  $\zeta$  der Exponent der durch mehrere kontrahierte primitive Gauß–Funktionen genäherten jeweiligen Slater–Funktion gemeint ist. Der Vorteil dieser Basen liegt in der systematischen Verbesserung der berechneten Elektronenkorrelationsenergie mit steigender Kardinalzahl.

Hauptziel ist es, das Verhalten der Wellenfunktion rund um das Coulomb–Loch und am Scheitelpunkt richtig zu erfassen. Leider ist dies mit den derzeit zur Verfügung stehenden Basissätzen [20] und Ansätzen für die Wellenfunktion  $\Psi$ , wie beispielsweise MP2, Coupled–Cluster oder CI, nur bedingt möglich. Dies kann erneut am Beispiel He ( ${}^1S$ ) demonstriert werden. Betrachtet wird die Basissatzkonvergenz von konventionellen CI–Wellenfunktionen im Vergleich zur exakten Wellenfunktion, die formal dem Basissatz limit der CI–Rechnung entspricht. Dies erfolgt in einer Basis aus assoziierten Laguerre–Funktionen [4], die mit einem festen Exponenten  $\zeta = 2$ , der der Kernladungszahl des Heliums entspricht, versehen sind [83]. Die Entwicklung der Basis erfolgt gemäß der Kardinalentwicklung (engl. *principal expansion*) [4] in Abhängigkeit der Hauptquantenzahl  $n$ . Dies impliziert pro Entwicklungsschritt eine maximale Drehimpulsquantenzahl  $\ell = n - 1$ . In Abbildung (3.2) sind die Werte dieser CI–Wellenfunktionen in Abhängigkeit des Winkels  $\theta_{12}$  zwischen Elektron 1 und 2 für steigende Hauptquantenzahlen  $n = 1, \dots, 7$  im Vergleich zur exakten Wellenfunktion aufgetragen. Dabei wird der Fall betrachtet, dass sich die beiden Elektronen auf einer Kreisbahn um den He–Kern mit dem Radius  $0.5 a_0$  bewegen. Die horizontale durchgezogene Linie entspricht in Abbildung (3.2) dem konvergierten Hartree–Fock–Zustand, während die unterste, spitz zulaufende Linie die exakte Wellenfunktion darstellt. Es wird deutlich, dass die Basissatzkonvergenz der CI–Wellenfunktionen sehr langsam mit  $(\ell + 1)^{-3}$  verläuft. Dies konnte 1979 von Carroll empirisch für He gefunden werden [27] und wurde 1985 von Hill [28], der ein allgemeines Verfahren zur theoretischen Bestimmung von Konvergenzraten für Atome und Moleküle entwickelte, bestätigt. Sehr ähnliche Ergebnisse erhielt Schwarz im Rahmen störungstheoretischer Studien bereits 1962 [25, 26]. Selbst bei  $\ell = 6$  kann das Coulomb–Loch von der CI–Wellenfunktion nicht richtig erfasst werden. Keine der konventionellen CI–Wellenfunktionen zeigt außerdem das richtige Verhalten am Scheitelpunkt, da ihre Ableitungen an dieser Stelle null und nicht Katos  $\frac{1}{2}\Psi$  aus Gleichung (3.5) sind. Die gefundene schlechte Basissatzkonvergenz  $(\ell + 1)^{-3}$ , oder mit Dunnings Kardinalzahl als  $X^{-3}$  ausgedrückt, gilt leider nicht nur für CI–Wellenfunktionen sondern auch für andere Post–Hartree–Fock–Wellenfunktionsmodelle wie beispielsweise CCSD, CCSD(T) [84] und MP2 [85].

Für eine genaue Beschreibung des Verhaltens der Wellenfunktion am Coulomb–Loch ist eine vollständige Basis notwendig. Die Verwendung immer größerer Basissätze mit mehr Basisfunktionen und höheren  $\ell$ –Quantenzahlen ist nicht der richtige Weg, um eine akkurate Beschreibung des Coulomb–Lochs zu erhalten, da das Konvergenzverhalten wie bereits gezeigt sehr langsam ist und ein hoher Aufwand betrieben werden muss, um solche Rechnungen durchzuführen, der letztlich nur zu einer minimalen Verbesserung führt. Vielmehr ist die Ursache der langsamen Basissatzkonvergenz bei dem Ansatz der verwendeten Wellenfunktion zu finden, die wie Abbildung (3.2) zeigt, nicht das richtige Verhalten am Scheitelpunkt aufweist. Demnach liegt die Lösung dieser Problematik in der Entwicklung neuer Ansätze für die Wellenfunktion, die die „Cusp“–Bedingung erfüllen.

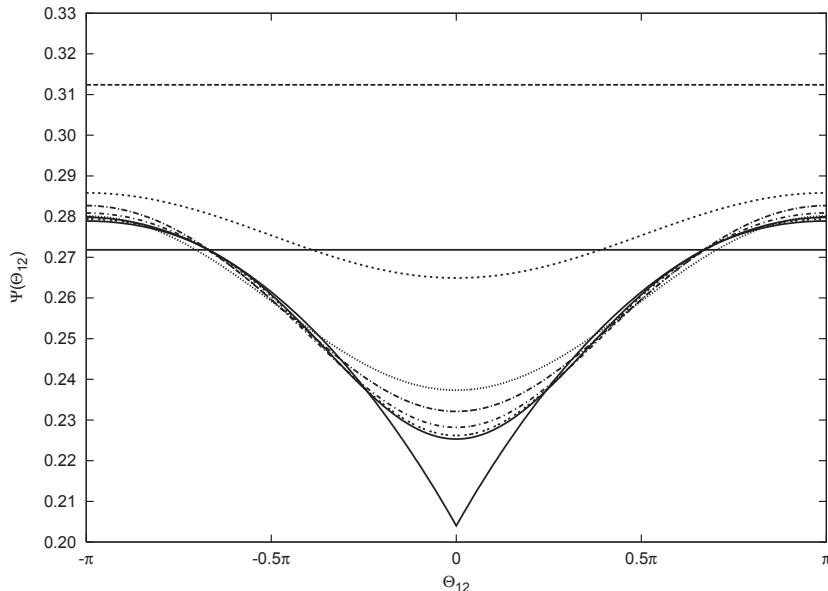


Abbildung 3.2.: Coulomb–Loch für den He ( ${}^1\text{S}$ ) Grundzustand. Basissatzkonvergenz von Standard–CI–Wellenfunktionen mit  $n = 1, \dots, 7$  (von oben nach unten) im Vergleich zur exakten Wellenfunktion (spitz zulaufende Funktion). Verwendet wurden folgende Basissätze: (1s), (2s1p), (3s2p1d), (4s3p2d1f), (5s4p3d2f1g), (6s5p4d3f2g1h) und (7s6p5d4f3g2h1i). Die durchgezogene waagrechte Linie entspricht dem konvergierten Hartree–Fock–Grundzustand bei  $0.271833 a_0^{-\frac{3}{2}}$ .

### 3.3. Explizit korrelierte Wellenfunktionen

Das Wissen um die Notwendigkeit der Verwendung des interelektronischen Abstands  $r_{12}$  in der Wellenfunktion, um hochgenaue Resultate zu erhalten, geht bereits auf die Anfänge der Quantenmechanik zurück [86]. Schon 1929 konnte Hylleraas [29] am Beispiel He demonstrieren, dass die Verwendung eines *Korrelationsfaktors* in der Wellenfunktion, der vom interelektronischen Abstand  $r_{12}$  abhängig ist, in der Tat zu einer außerordentlich guten Beschreibung des Korrelationsverhaltens rund um das Coulomb–Loch führt. Er entwickelte die Zweielektronenwellenfunktion für den Helium–Grundzustand gemäß

$$\Psi = \exp(-\zeta s) \sum_{i=1}^{N_t} c_i s^i t^{2m_i} u^{n_i} \quad (3.6)$$

in  $N_t$  Terme mit den Hylleraas–Koordinaten  $s = r_1 + r_2$ ,  $t = r_1 - r_2$  und  $u = r_{12}$ , wobei die Koeffizienten  $c_i$  und der Exponent  $\zeta$  jeweils variationell optimiert wurden. Unerträglich eignet sich dieser Ansatz nur gut für atomare Zwei– bis Vierelektronensysteme [87–91]. Dies zeigen beispielsweise auch neuere Studien von Lüchow *et. al.* [92–95]. Beträgt man Moleküle und Vielelektronenprobleme, so scheitert man grundsätzlich an der Kompliziertheit der entstehenden Integrale, deren effiziente Berechnung in der Praxis nur schwer möglich ist. Eine Ausnahme stellen Quanten–Monte–Carlo–Modelle dar [96–99], bei denen Vielteilchenprobleme und die damit verbundenen komplizierten Integrale direkt durch „Quantensimulation“ gelöst werden können. Wie bei allen statistischen Verfahren sind die Ergebnisse jedoch immer mit einem statistischen Fehler (Standardabweichung) behaftet.

#### 3.3.1. Der klassische lineare R12–Ansatz

Erst 1985 wurde dieses Thema erneut von Kutzelnigg aufgegriffen und der *lineare R12–Ansatz* für CI–Wellenfunktionen und die Moller–Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) eingeführt [30]. Geht man von einer CI–Entwicklung unter Verwendung der Hartree–Fock–Wellenfunktion als Referenz–Wellenfunktion  $\Phi_0$  aus, so lässt sich die CI–R12–Wellenfunktion als

$$\Psi^{\text{CI-R12}} = (1 + c_0 r_{12}) \Phi_0 + \sum_{\mu>0} c_\mu \Phi_\mu \quad (3.7)$$

darstellen, wobei die  $\Phi_\mu$  für  $\mu$ –fach angeregte Determinanten stehen mit den zugehörigen Koeffizienten  $c_\mu$ . Mit  $c_0$  wird der zu  $r_{12}\Phi_0$  gehörige Koeffizient bezeichnet. Durch den *linearen R12–Ansatz* muss neben der ohnehin notwendigen Optimierung der konventionellen CI–Koeffizienten nur noch ein Koeffizient, nämlich  $c_0$  optimiert werden. Dies ist eindeutig ein Vorteil im Vergleich zu Verfahren, in denen höhere Potenzen in  $r_{12}$  eingesetzt [100, 101], da es die Behandlung der Korrelation neben der konventionellen Methode isoliert und damit wesentlich einfacher zugänglich macht [30].

### 3.3.2. Der moderne lineare R12–Ansatz

Die moderne CI–R12–Wellenfunktion kann unter Verwendung der konventionellen  $t$ –Amplituden für die jeweiligen Anregungsklassen und den R12–Amplituden  $c_{kl}^{ij}$  ausführlich als

$$\Psi^{\text{CI-R12}} = \Phi_0 + \sum_{ia} t_a^i \Phi_i^a + \frac{1}{2} \sum_{iab} t_{ab}^{ij} \Phi_{ij}^{ab} + \dots + \frac{1}{2} \sum_{ikjl} c_{kl}^{ij} \Phi_{ij}^{kl} \quad (3.8)$$

formuliert werden. Allgemein kann der R12–Ansatz als Hinzufügen von weiteren „R12–Doubles“–Basisfunktionen zu den konventionellen, aus Zweifachanregungen resultierenden Beiträgen zur Wellenfunktion des jeweils zu betrachtenden Modells, verstanden werden. Die neuen R12–Basisfunktionen können als spezielle *R12–Zweifachanregungen*  $\Phi_{ij}^{\alpha\beta}$  in einen Komplementärraum aus virtuellen Orbitalen  $\{\varphi_\alpha\}$  interpretiert werden. Formal können sie als

$$\Phi_{ij}^{kl} = \sum_{\alpha\beta} w_{\alpha\beta}^{kl} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} \quad (3.9)$$

durch Kontraktion über die Integrale

$$w_{\alpha\beta}^{kl} = \langle \varphi_\alpha(1) \varphi_\beta(2) | \hat{w}_{12} | \varphi_k(1) \varphi_l(2) \rangle \quad (3.10)$$

dargestellt werden. Im Gegensatz zur Orbitalbasis  $\{\varphi_p\}$  der besetzten und virtuellen Hartree–Fock–Orbitale ist der Komplementärraum  $\{\varphi_\alpha\}$  jedoch nur indirekt zugänglich. Dazu muss formal von einer insgesamt vollständigen Basis  $\{\varphi_\kappa\}$  ausgegangen werden, die beispielsweise bei Ansatz 1 durch Vereinigung von Einelektronenorbital–  $\{\varphi_p\}$  und Komplementärbasis  $\{\varphi_\alpha\}$  erzeugt wird, da diese aufgrund der Vollständigkeitsrelation gleich eins ist. Somit wird ein indirekter Zugang zu  $\{\varphi_\alpha\}$  gemäß

$$\sum_{\alpha} |\varphi_{\alpha}(1)\rangle \langle \varphi_{\alpha}(1)| = \sum_{\kappa} |\varphi_{\kappa}(1)\rangle \langle \varphi_{\kappa}(1)| - \sum_p |\varphi_p(1)\rangle \langle \varphi_p(1)| = 1 - \hat{P}_1 \quad (3.11)$$

unter Verwendung des Projektionsoperators

$$\hat{P}_1 = \sum_p |\varphi_p(1)\rangle \langle \varphi_p(1)| \quad (3.12)$$

möglich. Prinzipiell kann die R12–Basis  $\Phi_{ij}^{kl}$  auch als „Anregung“ des Elektronenpaars  $i, j$  aus der Referenz–Wellenfunktion

$$\Phi_0 = \hat{A} \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_i(i) \varphi_j(j) \dots \varphi_k(k) \varphi_l(l) \dots \varphi_N(N) \quad (3.13)$$

in die besetzten Spinorbitalfunktionen  $\varphi_k, \varphi_l$  interpretiert werden und unter Verwendung des Antisymmetrisierungsoperators  $\hat{A}$  und des Zweiteilchenoperators  $\hat{w}_{ij}$  gemäß

$$\Phi_{ij}^{kl} = \hat{A} \{ \hat{w}_{ij} \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_k(i) \varphi_l(j) \dots \varphi_k(k) \varphi_l(l) \dots \varphi_N(N) \} \quad (3.14)$$

$$= \hat{A} \{ u_{kl}(i, j) \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_k(k) \varphi_l(l) \dots \varphi_N(N) \} \quad (3.15)$$

dargestellt werden. Für ein Vierelektronensystem ist beispielsweise die R12–Basisfunktion für die Anregung  $\Phi_{12}^{34}$  gleich

$$\Phi_{12}^{34} = \hat{A}\{\hat{w}_{12}\varphi_3(1)\varphi_4(2)\varphi_3(3)\varphi_4(4)\}. \quad (3.16)$$

Auf den ersten Blick scheint Gleichung (3.14) im Widerspruch zum Pauli–Verbot zu stehen. Dies ist jedoch nicht der Fall, da zunächst der Operator  $\hat{w}_{ij}$  auf die besetzten Spinorbitalfunktionen  $\varphi_k(i)\varphi_l(j)$  wirkt und aus diesen virtuelle Spinorbitalfunktionen, beispielsweise  $\varphi_\alpha(i)\varphi_\beta(j)$  generiert [54]. Die R12–Basis  $\Phi_{ij}^{kl}$  kann gemäß Gleichung (3.15) als ein antisymmetrisiertes Produkt von einem *Geminal*

$$u_{kl}(1, 2) = \hat{w}_{12}\varphi_k(1)\varphi_l(2) \quad (3.17)$$

und  $(N - 2)$  Spinorbitalfunktionen formuliert werden. Dabei kann  $u_{kl}(1, 2)$  auch unter Verwendung von bereits antisymmetrisierten Paarfunktionen  $|\varphi_k(1)\varphi_l(2)\rangle$  definiert werden. Ist dies der Fall, so spricht man von korrelierten antisymmetrisierten Paarfunktionen [102].

Je nach Definition des Operators  $\hat{w}_{12}$  werden also weitere Paarprodukte aus Einteilchenorbitalfunktionen zusätzlich zu den bereits vorhandenen hinzugefügt. Der Operator  $\hat{w}_{12}$  ist für *Ansatz 1* als

$$\hat{w}_{12} = (1 - \hat{P}_1)(1 - \hat{P}_2)f_{12} \quad (3.18)$$

definiert. Der hierfür notwendige Projektionsoperator  $\hat{P}_1$  ist bereits aus Gleichung (3.12) bekannt und wirkt auf die endliche Einelektronenorbitalbasis  $\{\varphi_p\}$ . Der Korrelationsfaktor  $f_{12}$  entspricht beim linearen R12–Ansatz dem interelektronischen Abstand  $r_{12}$ . Prinzipiell kann  $f_{12}$  jedoch auch als eine von  $r_{12}$  abhängige Funktion gewählt werden. Verschiedene Möglichkeiten hierzu werden in Abschnitt (3.3.4) vorgestellt. Der komplementäre Unterraum  $\{\varphi_\alpha\}$  besteht bei *Ansatz 1* aus allen Orbitalen, die zu der Einelektronenorbitalbasis  $\{\varphi_p\}$  orthogonal sind. Das bedeutet, dass die Vereinigung von  $\{\varphi_\alpha\}$  und  $\{\varphi_p\}$  eine vollständige Basis für den Einelektronen–Hilbert–Raum erzeugt. Für *Ansatz 2* wurde der Operator  $\hat{w}_{12}$  ursprünglich als

$$\hat{w}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)f_{12} \quad (3.19)$$

gewählt [47, 52]. Der hierfür notwendige Projektionsoperator  $\hat{O}_1$  ist als

$$\hat{O}_1 = \sum_i |\varphi_i(1)\rangle\langle\varphi_i(1)| \quad (3.20)$$

definiert und wirkt auf den Orbitalraum der besetzten Orbitale  $\{\varphi_i\}$ . Die Bedeutung der Indices  $\alpha, \beta, \dots$  bei *Ansatz 2* ist eine andere als bei *Ansatz 1* und wird in Abbildung (3.3) illustriert. Die Indices  $\alpha, \beta, \dots$  stehen bei *Ansatz 2* nicht nur für die virtuellen Orbitale der Komplementärbasis, sondern auch für virtuelle Orbitale aus der Einelektronenorbitalbasis  $\{\varphi_p\}$ . Das bedeutet, dass für *Ansatz 2* die Vereinigung von  $\{\varphi_\alpha\}$  und  $\{\varphi_i\}$  eine vollständige Basis  $\{\varphi_\kappa\}$  erzeugt.

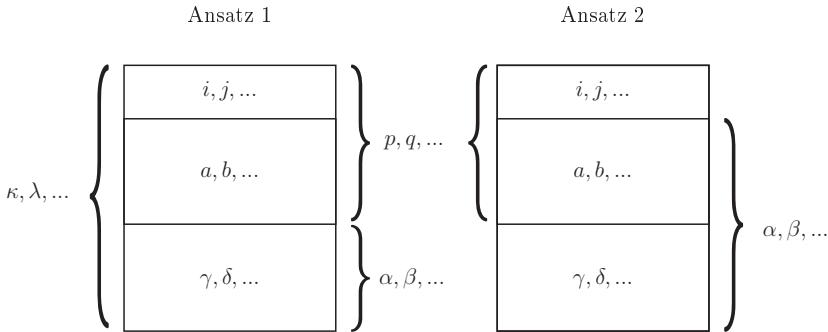


Abbildung 3.3.: Die unterschiedliche Bedeutung der Indices  $\alpha, \beta, \dots$  für die Ansätze 1 und 2. Die Indices  $i, j, \dots$  stehen für besetzte Orbitale,  $a, b, \dots$  für virtuelle und  $p, q, \dots$  für die gesamte Molekülorbitalbasis. Die Notation  $\kappa, \lambda$  symbolisiert eine vollständige Basis und  $\gamma, \delta, \dots$  steht für die Komplementärbasis.

### 3.3.3. Effizienz des linearen R12–Ansatzes

Die Effizienz des linearen R12–Ansatzes kann erneut am Beispiel He ( ${}^1S$ ) demonstriert werden. In Abbildung (3.4) sind die exakte Wellenfunktion und die bestmögliche CI–Wellenfunktion mit  $n = 7$  und der maximalen Drehimpulsquantenzahl  $\ell = 6$  im Vergleich zu einer CI–R12–Wellenfunktion mit  $n = 3$  und  $\ell = 2$  dargestellt [83]. Die Auftragung der Wellenfunktionen erfolgt wie im letzten Abschnitt beschrieben in Abhängigkeit des Winkels  $\Theta_{12}$  zwischen Elektron 1 und Elektron 2. Selbst bei einer im Vergleich zur konventionellen CI–Funktion sehr kleinen Drehimpulsquantenzahl beschreibt die CI–R12–Wellenfunktion den Scheitelpunkt bereits deutlich besser als die CI–Wellenfunktion. Das bedeutet, dass schon in einer kleinen Basis relativ schnell gute Ergebnisse erzielt werden können, obwohl die CI–R12–Wellenfunktion an den Stellen  $\pm\pi$  das Verhalten der exakten Wellenfunktion noch nicht richtig erfasst. Erhöht man bei der CI–R12–Wellenfunktion  $n$  auf 4 und  $\ell$  auf 3, so wird die exakte Wellenfunktion fast genau beschrieben. Dies ist in Abbildung (3.5) dargestellt, wobei für die konventionelle CI–Wellenfunktion zum Vergleich  $n$  auf 4 und  $\ell$  ebenfalls auf 3 gesetzt ist. Das bedeutet, dass für die CC–R12–Wellenfunktion sehr große und damit rechenzeitintensive Basissätze mit  $n = 6, 7$  nicht mehr zwingend notwendig sind, um gute Ergebnisse zu erzielen.

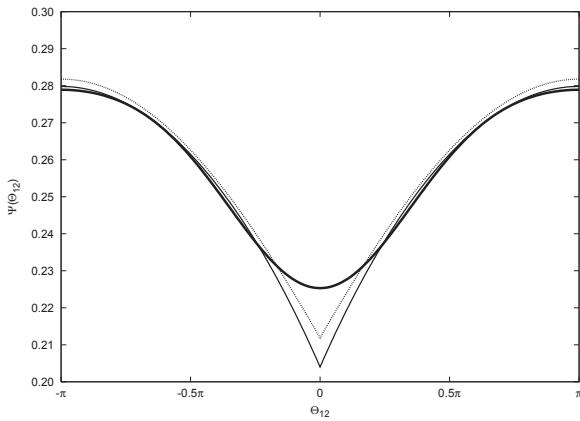


Abbildung 3.4.: CI- und CI-R12–Wellenfunktion für den He ( ${}^1\text{S}$ ) Grundzustand mit  $n = 7$  und  $n = 3$  im Vergleich zur exakten Wellenfunktion. Verwendet wurden eine (7s6p5d4f3g2h1) Basis für die CI–Wellenfunktion sowie eine (3s2p1d) Basis für die CI–R12–Wellenfunktion.

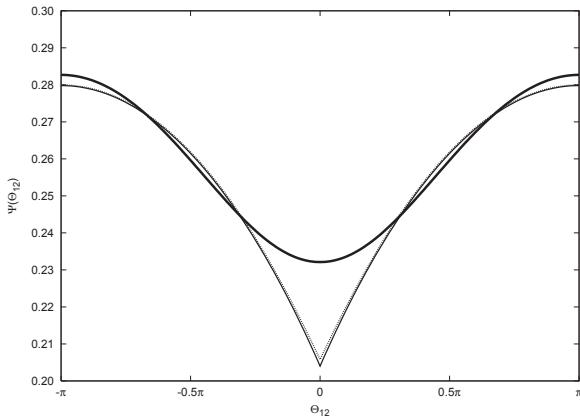


Abbildung 3.5.: CI- und CI-R12–Wellenfunktion für den He ( ${}^1\text{S}$ ) Grundzustand mit  $n = 4$  für beide Funktionen im Vergleich zur exakten Wellenfunktion. Verwendet wurde jeweils eine (4s3p2d1f) Basis.

### 3.3.4. Der exponentielle R12–Ansatz

Trotz der erheblichen Konvergenzbeschleunigung bringt die Verwendung des linearen R12–Korrelationsfaktors einen gravierenden Nachteil mit sich. Beim Lösen der elektronischen Schrödinger–Gleichung für ein Mehrelektronenproblem entstehen sehr komplizierte Dreielektronen–Mehrzentrenintegrale, deren aufwendige Berechnung die Anwendbarkeit dieser Methode stark limitiert [30].

Es gibt mehrere Ansätze zur Lösung dieses Problems. Im Wesentlichen kann man zwischen zwei Philosophien unterscheiden: einerseits Vermeidung von Vielelektronen–Mehrzentrenintegralen durch Verwendung einer Vollständigkeitsrelation, auch als „resolution of the identity“ –(RI)–Näherung [103] bekannt, unter Beibehaltung des linearen R12–Ansatzes [42, 74] oder andererseits die Verwendung neuer Korrelationsfaktoren an Stelle von  $r_{12}$ , um die Berechnung der Integrale zu limitieren und zu vereinfachen.

Beispielsweise kann nach Persson und Taylor [104] der lineare R12–Vorfaktor in einer Basis aus Gauß–Funktionen, sogenannter „Gaussian geminals“,

$$f_{12} = r_{12} \approx \sum_{i=1}^N b_i [1 - \exp(-\gamma_i r_{12}^2)] \quad (3.21)$$

entwickelt werden. Dies hat den Vorteil, dass die komplizierten Integrale über  $r_{12}$  einfach zugänglich sind, bringt jedoch den Nachteil der unzureichenden Beschreibung des Scheitelpunkts an der Stelle  $r_{12} = 0$  mit sich. Trotzdem können hiermit bereits sehr genaue Ergebnisse erzielt werden [104].

Eine andere Möglichkeit stellt die Einführung von *explizit korrelierten Gauß–Funktionen* nach Cencek und Rychlewski dar [105–110], bei denen nur jeweils eine Gauß–Funktion verwendet wird. Die N–Elektronenwellenfunktion  $\Psi = \sum_{i=1}^K c_i \phi_i$  wird dabei in einer Basis  $\phi_i$  entwickelt, deren räumlicher Anteil die Form

$$\phi_i = \exp(-\beta_i r_{p_i q_i}^2) \prod_{k=1}^N \exp(-\alpha_{ik} |\mathbf{r}_k - \mathbf{A}_{ik}|^2) \quad (3.22)$$

hat.  $K$  stellt die Länge der Entwicklung dar und  $N$  ist die Anzahl der am System beteiligten Elektronen. Die Exponenten  $\beta_i$  und  $\alpha_{ik}$  sind nichtlineare Variationsparameter, die sorgfältig optimiert werden müssen, und  $\mathbf{A}_{ik}$  steht für das jeweilige Zentrum der Gauß–Funktion, beispielsweise den Kernort. In dieser ursprünglichen Form dargestellt, hängt  $\phi_i$  nur von einem interelektronischen Abstand ab. Später wurden in diesem Ansatz alle interelektronischen Abstände des Systems miteinbezogen [107]. Um sehr genaue Ergebnisse zu erzielen, ist für diese Methode eine Basis von typischerweise mehr als tausend Funktionen  $\phi_i$  notwendig, um beispielsweise die Grundzustandsenergie von Be zu berechnen [107, 108]. Die Notwendigkeit der Berechnung von Drei– oder Vierelektronen–Mehrzentrenintegralen ist dabei nach wie vor gegeben. Obwohl diese unter Verwendung von explizit korrelierten Gauß–Funktionen einfacher zu bestimmen sind als beim linearen R12–Ansatz, ist die

Bewältigung der großen Anzahl dieser Integrale schwierig und für große Systeme bisher nicht möglich.

Eine 2005 von Tew und Klopper entwickelte vielversprechende neue Alternative zum linearen R12–Ansatz stellt die Verwendung von Korrelationsfaktoren  $f_{12}$  gemäß

$$f_{12} = \exp(-\gamma r_{12}) \approx \sum_{k=1}^N c_k \exp(-\alpha_k r_{12}^2) \quad (3.23)$$

oder

$$f_{12} = r_{12} \exp(-\gamma r_{12}) \approx \sum_{k=1}^N c_k r_{12} \exp(-\alpha_k r_{12}^2) \quad (3.24)$$

anstatt des linearen Vorfaktors  $r_{12}$  dar [111]. Diese Arbeit wurde im Wesentlichen von Ten-no inspiriert, auf den der Korrelationsfaktor in Gleichung (3.23) zurück geht [112]. Dieser Ansatz stellt gewissermaßen eine Kombination aus den „Gaussian geminals“ und dem konventionellen linearen R12–Ansatz dar. Beide Korrelationsfaktoren beschreiben das Coulomb–Loch im Vergleich zum linearen R12–Ansatz besser, wobei der Faktor aus Gleichung (3.24) dem aus Gleichung (3.23), wie erste Studien zeigen, vorzuziehen ist [111]. Der Nachteil der problematischen Wahl des Exponenten  $\gamma$  bleibt nach wie vor. Jedoch konnten Tew und Klopper zeigen, dass bei der Optimierung von  $\gamma$  das zugehörige Minimum sehr flach verläuft und zwischen null und eins liegt. Selbst die Wahl von  $\gamma = 1$  stellt im Vergleich zum konventionellen linearen R12–Ansatz keinen Nachteil dar.

Wie bereits erwähnt, gibt es neben dem exponentiellen Ansatz auch die Möglichkeit, den linearen R12–Ansatz beizubehalten und komplizierte Vielelektronen–Mehrzentrenintegrale durch die Verwendung der RI–Näherung zu vermeiden. Dies ist im Rahmen von verschiedenen ab–initio Methoden wie beispielsweise MP2, CCSD und CCSDT bereits realisiert worden. In diesem Zusammenhang ist in der Literatur die Rede von *R12–Methoden* [30, 32, 42, 48, 113, 114]. Dabei muss besonders das MP2-R12–Modell hervorgehoben werden, da es innerhalb der RI–Näherung auch die Verwendung von Auxiliarbasissätzen ermöglicht, die nicht identisch mit der Orbitalbasis sein müssen [47]. Dieses Modell ist Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit und wird im nächsten Kapitel im Rahmen der CC2–R12–Theorie behandelt.



# 4. Coupled–Cluster–R12–Theorie

In diesem Kapitel wird zunächst der Coupled–Cluster–R12–Ansatz vorgestellt. Anschließend wird auf die verschiedenen Ansätze innerhalb der CC–R12–Theorie näher eingegangen und die Coupled–Cluster–Gleichungen für die CCSD–R12– und CC2–R12–Grundzustandsenergie besprochen. Im nächsten Abschnitt werden dann die Ableitungen der CC2–R12–Grundzustandsvektorfunktion nach den Cluster–Amplituden durch die Formulierung der Jacobi–Matrix im Rahmen der verwendeten Ansätze vorgestellt. Das Kapitel endet mit der expliziten Formulierung der R12–Beiträge zur CC2–R12–Grundzustandsvektorfunktion und der daraus resultierenden Beiträge, die zur Berechnung von vertikalen CC2–R12–Anregungsenergien notwendig sind. Ein gesonderter Abschnitt ist dabei der Einführung der Auxiliarbasis–Näherung gewidmet. Auf die konventionellen CC2–Beiträge wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen, da diese bereits aus der Literatur [2, 12, 13] bekannt sind. Ein Überblick über die CC2–R12–Theorie findet sich in Ref. [115].

## 4.1. Der Coupled–Cluster–R12–Ansatz

Die Coupled–Cluster–R12–Wellenfunktion wird, wie bereits in Kapitel 2 für die konventionelle Coupled–Cluster–Wellenfunktion beschrieben, durch einen exponentiellen Ansatz

$$|\text{CC}\rangle = \exp(\hat{T})|\text{HF}\rangle \quad (4.1)$$

definiert, wobei der Cluster–Operator

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_{2'}, \quad (4.2)$$

durch einen Operator  $\hat{T}_{2'}$  ergänzt wird, mit dessen Hilfe spezielle Anregungen, sogenannte *lineare R12–Doppelanregungen*, beschrieben werden. Wie in Kapitel (3) Abschnitt (3.3.2) besprochen, erfolgen diese *R12–Zweifachanregungen* in korrelierte antisymmetrierte *Paarfunktionen* [102]

$$u_{kl}(1, 2) = \hat{w}_{12} |\varphi_k(1)\varphi_l(2)\rangle, \quad (4.3)$$

die mittels der Komplementärbasis  $\{\varphi_\alpha\}$  dargestellt werden. Die Wahl des Operators  $\hat{w}_{12}$  definiert die Ansätze 1 und 2 aus Gleichung (3.18) und (3.19). Ein leicht modifizierter Ansatz 2 definiert den Operator  $\hat{w}_{12}$ , einem Vorschlag von Wind *et al.* [44] und Valeev [116] folgend, gemäß

$$\hat{w}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)(1 - \hat{V}_1 \hat{V}_2)f_{12} \quad (4.4)$$

unter zusätzlicher Verwendung des Projektionsoperators

$$\hat{V}_1 = \sum_a |\varphi_a(1)\rangle\langle\varphi_a(1)| , \quad (4.5)$$

der auf die virtuellen Hartree–Fock–Orbitale  $\{\varphi_a\}$  der Molekülorbitalbasis projiziert. Der Zusatzterm  $(1 - \hat{V}_1\hat{V}_2)$  in Gleichung (4.4) stellt sicher, dass die R12–Paarfunktionen zu allen Orbitalprodukten, die durch konventionelle Doppelanregungen erzeugt werden, orthogonal sind. Die Verwendung der Definition von Ansatz 2 gemäß Gleichung (4.4) hat im Vergleich zur alten Definition aus Gleichung (3.19) zwei Vorteile. Zum einen wird die korrekte Konvergenz der R12–Beiträge zum Basissatzlimit hin sicher gestellt, da diese am Basissatzlimit gegen null konvergieren müssen. Zum anderen werden numerische Probleme bei der Lösung der Coupled–Cluster–Grundzustandsamplituden– und Antwortgleichungen vermieden. Diese können beispielsweise dann auftreten, wenn der Unterraum, der von den R12–Paarfunktionen aufgespannt wird, vom Unterraum der Paarfunktionen der virtuellen Hartree–Fock–Orbitale linear abhängig wird.

Geht man von einem geschlossenschaligen („closed–shell“) Hartree–Fock–Referenz–Zustand aus, so kann der R12–Anregungsoperator gemäß

$$\hat{T}_{2'} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{kl}^{ij} \sum_{\alpha\beta} w_{\alpha\beta}^{kl} E_{\alpha i} E_{\beta j} = \sum_{\mu_{2'}} t_{\mu_{2'}} \hat{\tau}_{\mu_{2'}} \quad (4.6)$$

formuliert werden. Das Produkt aus den bereits aus Kapitel (3) bekannten *linearen R12–Amplituden*  $c_{kl}^{ij}$  und den Integralen

$$w_{\alpha\beta}^{kl} = \langle \varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2) | \hat{w}_{12} | \varphi_k(1)\varphi_l(2) \rangle , \quad (4.7)$$

ergibt die Amplituden  $t_{\mu_{2'}}$ . Die Operatoren  $E_{\alpha i}$  stehen für spinfreie Einfachanregungen [4] und wirken gemäß

$$E_{\alpha i} |HF\rangle = |_i^\alpha\rangle \quad (4.8)$$

auf den Referenz–Zustand. Analog zu Kapitel (3) stehen die Indices  $i, j, \dots$  für besetzte Orbitalfunktionen, während Orbitale, die Element eines komplementären Unterraums sind, mit  $\alpha, \beta, \dots$  bezeichnet werden.

## 4.2. Der CCSD–R12–Ansatz

Im Unterschied zu Gleichung (4.2) wird beim R12–Ansatz für das Coupled–Cluster–Singles–and–Doubles– [3, 12, 13] oder CC2–Modell [2] die Entwicklung des Clusteroperators

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'} , \quad (4.9)$$

nach den Zweifachanregungen abgebrochen. Geht man von einem geschlossenschaligen („closed–shell“) Hartree–Fock–Referenz–Zustand aus, so können die Anregungsoperatoren

für die Ein- und Zweifachanregungen gemäß

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} t_a^i E_{ai} = \sum_{\mu_1} t_{\mu_1} \hat{\tau}_{\mu_1} \text{ und} \quad (4.10)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{abij} t_{ab}^{ij} E_{ai} E_{bj} = \sum_{\mu_2} t_{\mu_2} \hat{\tau}_{\mu_2} \quad (4.11)$$

formuliert werden. Der in Gleichung (4.6) bereits vorgestellte Operator für die speziellen R12–Anregungen  $\hat{T}_{2'}$  ändert sich dabei nicht. Die Cluster–Amplituden  $t_{\mu_i}$  und Anregungsoperatoren  $\hat{\tau}_{\mu_i}$  sind bereits in Kapitel 2 vorgestellt worden. Einer ausführlicheren Notation folgend können die Ein- und Zweifachanregungs–Cluster–Amplituden auch als  $t_a^i$  und  $t_{ab}^{ij}$  geschrieben werden. Die Operatoren  $E_{ai}$  stehen für Spin-freie Einfachanregungen [4] und wirken analog zu Gleichung (4.8) auf den Referenz–Zustand. Genau wie in Kapitel (3) symbolisieren die Indices  $a, b, \dots$  unbesetzte (virtuelle) Orbitale.

### 4.3. CCSD-R12– und CC2-R12–Grundzustandsenergie

Die Vorgehensweise zur Lösung der nichtrelativistischen zeitunabhängigen Schrödinger–Gleichung (2.4) erfolgt für die Coupled–Cluster–R12–Wellenfunktion analog zur konventionellen Coupled–Cluster–Wellenfunktion mittels Projektionstechnik, wie bereits in Kapitel 2 ausgeführt wurde. Die Coupled–Cluster–Grundzustandsenergie ergibt sich nach Einsetzen des Cluster–Operators  $\hat{T}$  in Gleichung (2.5) zu

$$E_{CC-R12} = E_{HF} + \langle HF | \hat{H} \left( \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'} \right) | HF \rangle, \quad (4.12)$$

und die Coupled–Cluster–Gleichungen für das abgeschlossenschalige („closed–shell“) CCSD–R12 Modell [40] lassen sich ausführlich gemäß

$$\Omega_{\mu_1} = \langle \mu_1 | [\hat{f}, \hat{T}_1] + \tilde{\hat{\Phi}} + [\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] | HF \rangle = 0, \quad (4.13)$$

$$\Omega_{\mu_2} = \langle \mu_2 | [\hat{f}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] + \exp(-\hat{T}) \hat{\Phi} \exp(\hat{T}) | HF \rangle = 0, \quad (4.14)$$

$$\Omega_{\mu_2'} = \langle \mu_2' | [\hat{f}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] + \exp(-\hat{T}) \hat{\Phi} \exp(\hat{T}) | HF \rangle = 0 \quad (4.15)$$

darstellen. Dabei wird unterstellt, dass die auf Kutzelnigg [113] zurückgehende verallgemeinerte Brillouin–Bedingung ( $f_\alpha^i = f_i^\alpha = 0$ ) erfüllt ist und deshalb bei Gleichung (4.13) das Matrixelement über den Kommutator  $[\hat{f}, \hat{T}_{2'}]$  als null approximiert werden kann. Die Matrixelemente  $\langle \mu_2 | [\hat{f}, \hat{T}_{2'}] | HF \rangle$  und  $\langle \mu_2' | [\hat{f}, \hat{T}_2] | HF \rangle$  sind für Ansatz 1 null, während sie bei Ansatz 2 zu berücksichtigen sind, da sie die Kopplung zwischen den beiden Gleichungen (4.14) und (4.15) für die verschiedenen Zweifachanregungsbeiträge beschreiben. Der Hamilton–Operator

$$\hat{H} = \hat{f} + \hat{\Phi} + h_K \quad (4.16)$$

wird in den Fock–Operator  $\hat{f}$  und das Fluktuationspotential der Elektronen  $\hat{\Phi}$  partitioniert. Der Kern–Kern–Wechselwirkungsbeitrag  $h_K$  ist eine additive Konstante und wird

bei der Berechnung der Hartree–Fock–Energie berücksichtigt. Sie trägt jedoch nicht zur Korrelationsenergie bei, weshalb sie im folgenden nicht mehr explizit aufgeführt wird. Die Notation  $\tilde{\Phi}$  wird verwendet, um eine  $\hat{T}_1$ –Ähnlichkeitstransformation

$$\tilde{\Phi} = \exp(-\hat{T}_1)\hat{\Phi}\exp(\hat{T}_1) \quad (4.17)$$

des Fluktuationspotentials zu symbolisieren und eine kompaktere Notation der Cluster–Gleichungen zu ermöglichen. Das transformierte Fluktuationspotential  $\tilde{\Phi}$  ist genau wie  $\hat{\Phi}$  ein Zweielektronenoperator. Die Projektionsmannigfaltigkeiten der konventionellen ein– und zweifach angeregten Determinanten für die Bra–Zustände werden der Notation von Helgaker, Jørgensen und Olsen [4] folgend zu

$$\langle_i^{\overline{a}}| = \frac{1}{2}\langle\text{HF}|E_{ai}^\dagger, \quad (4.18)$$

$$\langle_{ij}^{\overline{ab}}| = \frac{1}{6}\langle\text{HF}|(2E_{ai}^\dagger E_{bj}^\dagger + E_{aj}^\dagger E_{bi}^\dagger), \quad (4.19)$$

definiert. Für die Projektionsmannigfaltigkeit der doppelt angeregten R12–Determinanten  $\langle_{\mu_2}|$  wird die Definition

$$\langle_{ij}^{\overline{kl}}| = \sum_{\alpha\beta}(w^\dagger)_{kl}^{\alpha\beta}\langle_{ij}^{\overline{\alpha\beta}}| \quad (4.20)$$

verwendet, wobei die Projektionsmannigfaltigkeit des Zustands  $\langle_{ij}^{\overline{\alpha\beta}}|$  analog zu Gleichung (4.19) definiert wird. Hierfür werden die Indices  $a$  und  $b$  durch  $\alpha$  und  $\beta$  ersetzt.

Wendet man die bisherigen Definitionen für die Projektionsmannigfaltigkeiten und Anregungsoperatoren an, so werden folgende Gleichungen erfüllt:

$$\langle_i^{\overline{a}}|\hat{\tau}_j^b|\text{HF}\rangle = \delta_{ab}\delta_{ij}, \quad (4.21)$$

$$\langle_{ij}^{\overline{ab}}|\hat{\tau}_{kl}^{cd}|\text{HF}\rangle = \hat{P}_{ij}^{ab}\delta_{ac}\delta_{bd}\delta_{kl}, \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \langle_{ij}^{\overline{kl}}|\hat{\tau}_{i'j'}^{k'l'}|\text{HF}\rangle &= \hat{P}_{ij}^{kl}\langle\varphi_k(1)\varphi_l(2)|\hat{w}_{12}^\dagger\hat{w}_{12}|\varphi_{k'}(1)\varphi_{l'}(2)\rangle\delta_{ii'}\delta_{jj'} \\ &= \hat{P}_{ij}^{kl}\delta_{ii'}\delta_{jj'}X_{kl,k'l'}, \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} \langle_{ij}^{\overline{kl}}|\hat{\tau}_{i'j'}^{ab}|\text{HF}\rangle &= \hat{P}_{ij}^{ab}\delta_{ii'}\delta_{jj'}\langle\varphi_k(1)\varphi_l(2)|\hat{w}_{12}^\dagger|\varphi_a(1)\varphi_b(2)\rangle \\ &= \hat{P}_{ij}^{ab}\delta_{ii'}\delta_{jj'}(w^\dagger)_{kl}^{ab} \end{aligned} \quad (4.24)$$

$$\langle_{ij}^{\overline{ab}}|\hat{\tau}_{kl}^{i'j'}|\text{HF}\rangle = \hat{P}_{ij}^{ab}\delta_{ii'}\delta_{jj'}w_{ab}^{kl}. \quad (4.25)$$

Der Operator  $\hat{P}_{ij}^{kl}$  dient zur Symmetrisierung der Elektronenindices und wirkt gemäß

$$\hat{P}_{pq}^{rs}A_{pq}^{rs} = A_{pq}^{rs} + A_{qp}^{sr} \quad (4.26)$$

auf eine beliebige Vierindexgröße  $A_{pq}^{rs}$ . Matrixelemente der Art  $\langle_{ij}^{\overline{kl}}|\hat{\tau}_{i'j'}^{ab}|\text{HF}\rangle$  und  $\langle_{ij}^{\overline{ab}}|\hat{\tau}_{i'j'}^{kl}|\text{HF}\rangle$  sind für Ansatz 1 und die in Gleichung (4.4) dargestellte modifizierte Form von Ansatz 2

null, während sie in der alten Darstellung von Ansatz 2 gemäß Gleichung (3.19) erhalten bleiben.

Abgesehen von der Einschränkung von  $\hat{T}$  auf maximal Zweifachanregungsbeiträge, durch die das CCSD-R12–Coupled–Cluster–Modell definiert ist, und die Verwendung der verallgemeinerten Brillouin–Bedingung sind bisher *keine* Näherungen eingeführt worden. Dies ist nun bei Betrachtung des CC2–Modells [2] nicht mehr der Fall. Bei den CCSD-R12–Coupled–Cluster–Gleichungen (4.14) und (4.15) für die Amplituden  $t_{\mu_2}$  und  $t_{\mu_2'}$ , der Zweifachanregungsbeiträge wird für das CC2-R12–Modell die Einschränkung vorgenommen, dass die Ähnlichkeitstransformation des Fluktuationspotentials  $\hat{\Phi}$  auf  $\hat{T}_1$  beschränkt wird. Das bedeutet, dass die Terme  $\exp(-\hat{T})\hat{\Phi}\exp(\hat{T})$  in den Gleichungen (4.14) und (4.15) durch  $\tilde{\hat{\Phi}}$ , das in Gleichung (4.17) definiert wurde, ersetzt werden. Die CCSD-R12–Gleichungen für die Amplituden  $t_{\mu_1}$  der Einfachanregungsbeiträge bleiben hingegen unverändert. Damit können die CC2-R12–Coupled–Cluster–Gleichungen [115] als

$$\Omega_{\mu_1}^{\text{CCSD–R12}} = \langle \mu_1 | [\hat{f}, \hat{T}_1] + \tilde{\hat{\Phi}} + [\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] | \text{HF} \rangle = 0, \quad (4.27)$$

$$\Omega_{\mu_2}^{\text{CC2}} = \langle \mu_2 | [\hat{f}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] + \tilde{\hat{\Phi}} | \text{HF} \rangle = 0, \quad (4.28)$$

$$\Omega_{\mu_2'}^{\text{CC2}} = \langle \mu_2' | [\hat{f}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] + \tilde{\hat{\Phi}} | \text{HF} \rangle = 0 \quad (4.29)$$

formuliert werden. Analog zum CC2– und MP2–Modell existiert auch zwischen den CC2-R12– und MP2-R12–Modellen folgende Beziehung. Werden die Einfachanregungsamplituden  $t_{\mu_1}$  gleich null gesetzt, so entsprechen die verbleibenden Beiträge des CC2-R12–Modells genau denen des MP2-R12–Modells. Dies ist in der ersten Iteration zur Lösung der Coupled–Cluster–CC2-R12–Gleichungen der Fall. Für das MP2-R12–Modell fällt demnach Gleichung (4.27) vollständig weg, während die Gleichungen (4.28) und (4.29) bis auf die  $\hat{T}_1$ –Transformation des Fluktuationspotentials  $\hat{\Phi}$ , die nun überflüssig ist, da  $t_{\mu_1} = 0$  ist, identisch bleiben. Auch beim MP2-R12–Modell gilt, dass die Matrixelemente  $\langle \mu_2 | [\hat{f}, \hat{T}_{2'}] | \text{HF} \rangle$  und  $\langle \mu_2' | [\hat{f}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle$  für Ansatz 1 null sind, während sie bei Ansatz 2 berücksichtigt werden müssen.

## 4.4. CC2-R12–Anregungsenergien

Zur Berechnung von Coupled–Cluster–Anregungsenergien  $\omega$  muss, wie in Kapitel 2 bereits beschrieben, das verallgemeinerte Eigenwertproblem

$$\mathbf{A}\vec{R} = \omega \mathbf{S}\vec{R} \quad (4.30)$$

gelöst werden. Die Jacobi–Matrix  $\mathbf{A}$  ist dabei gemäß Gleichung (2.31) als erste partielle Ableitung der Coupled–Cluster–Grundzustandsvektorfunktion  $\Omega_{\mu_i}$  nach den Cluster–Amplituden  $t_{\nu_j}$  definiert. Die Metrik  $\mathbf{S}$  ergibt sich allgemein als

$$S_{\mu_i \nu_j} = \langle \mu_i | \hat{\tau}_{\nu_j} | \text{HF} \rangle, \quad (4.31)$$

wobei die ausführliche Darstellung der Unterblöcke von  $\mathbf{S}$  für den für das CC2-R12– oder CCSD-R12–Modell notwendigen Indexbereich bereits aus den Gleichungen (4.21) bis (4.25) bekannt ist. Die Metrik kann sowohl für das CC2-R12– als auch für das CCSD-R12–Modell in Matrixform als

$$S_{\mu_i \nu_j} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & S_{\mu_2 \nu_2'} \\ 0 & S_{\mu_2' \nu_2} & S_{\mu_2' \nu_2'} \end{pmatrix}, \quad (4.32)$$

dargestellt werden, wobei die Unterblöcke  $S_{\mu_2 \nu_2'}$  und  $S_{\mu_2' \nu_2}$  für Ansatz 1 und Ansatz 2 nach Gleichung (4.4) null sind. Betrachtet man den ursprünglichen Ansatz 2 nach Gleichung (3.19), so sind diese Beiträge ungleich null und müssen berücksichtigt werden. Um das verallgemeinerte Eigenwertproblem aus Gleichung (4.30) zu lösen, muss das Produkt  $\mathbf{S}\vec{R}$  berechnet werden. Der reine R12–Teil kann dabei als

$$\sum_{i'j'mn} S_{ikjl, i'mj'n} R_{mn}^{i'j'} = \sum_{mn} X_{kl,mn} R_{mn}^{ij} \quad (4.33)$$

unter Verwendung der bereits aus Gleichung (4.23) bekannten Matrix

$$X_{kl,mn} = \langle \varphi_k(1)\varphi_l(2)|\hat{w}_{12}^\dagger \hat{w}_{12}|\varphi_m(1)\varphi_n(2) \rangle \quad (4.34)$$

formuliert werden. Die für den ursprünglichen Ansatz 2 zu berücksichtigenden Beiträge der Außerdiagonalblöcke berechnen sich zu

$$\sum_{i'k'j'l} S_{iajb, i'k'j'l} R_{kl}^{i'j'} = \sum_{kl} w_{ab}^{kl} R_{kl}^{ij} \quad \text{und} \quad (4.35)$$

$$\sum_{i'aj'b} S_{ijkl, i'aj'b} R_{ab}^{i'j'} = \sum_{ab} (w^\dagger)_{kl}^{ab} R_{ab}^{ij}. \quad (4.36)$$

Die zur Berechnung von  $\mathbf{S}\vec{R}$  notwendigen Anregungskomponenten eines Versuchsvektors werden für den R12–Teil mit  $R_{kl}^{i'j'}$  und für den konventionellen Zweifachanregungsanteil als  $R_{ab}^{i'j'}$  bezeichnet. Dies erfolgt in Analogie zu den R12–Amplituden  $c_{kl}^{ij}$  und den Coupled–Cluster–Amplituden  $t_{ab}^{ij}$ .

Für nicht genäherte Coupled–Cluster–Modelle kann die Jacobi–Matrix allgemein als

$$A_{\mu_i \nu_j} = \langle \mu_i | \exp(-\hat{T}) [\hat{H}, \hat{\tau}_{\nu_j}] \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle \quad (4.37)$$

dargestellt werden [4]. In dieser Arbeit wird sie für das CC2-R12–Modell unter Verwendung des  $\hat{T}_1$ –ähnlichkeitstransformierten Hamilton–Operators

$$\tilde{H} = \exp(-\hat{T}_1) \hat{H} \exp(\hat{T}_1) \quad (4.38)$$

und unter Zuhilfenahme der Kurzschreibweise  $\tilde{H} = [\hat{H}, \hat{\tau}_{\nu_1}]$ , die der ersten Ableitung von  $\tilde{H}$  nach  $t_{\nu_1}$  entspricht, für die partielle Ableitung von  $\Omega_{\mu_1}$  nach  $t_{\nu_1}$  gemäß

$$A_{\mu_i \nu_j} = \begin{pmatrix} \langle \mu_1 | \tilde{H} + [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] | \text{HF} \rangle & \langle \mu_1 | [\tilde{\Phi}, \hat{\tau}_{\nu_2}] | \text{HF} \rangle & \langle \mu_1 | [\tilde{\Phi}, \hat{\tau}_{\nu_2'}] | \text{HF} \rangle \\ \langle \mu_2 | [\tilde{\Phi}, \hat{\tau}_{\nu_1}] | \text{HF} \rangle & \varepsilon_{\nu_2} \delta_{\mu_2 \nu_2} & \langle \mu_2 | [\hat{f}, \hat{\tau}_{\nu_2}] | \text{HF} \rangle \\ \langle \mu_{2'} | [\tilde{\Phi}, \hat{\tau}_{\nu_1}] | \text{HF} \rangle & \langle \mu_{2'} | [\hat{f}, \hat{\tau}_{\nu_2}] | \text{HF} \rangle & \langle \mu_{2'} | [\hat{f}, \hat{\tau}_{\nu_2'}] | \text{HF} \rangle \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

formuliert. Mit  $\varepsilon_{\mu_2}$  wird dabei die Energiedifferenz der zu dieser Doppelanregung gehörigen vier Orbitalenergien bezeichnet, wobei für Gleichung (4.39) kanonische Hartree–Fock–Orbitale vorausgesetzt werden. Die Matrixelemente  $\langle \mu_2 | [\hat{f}, \hat{\tau}_{\mu_2}] | \text{HF} \rangle$  und  $\langle \mu_{2'} | [\hat{f}, \hat{\tau}_{\mu_2}] | \text{HF} \rangle$  sind für Ansatz 1 null, während sie für Ansatz 2 berücksichtigt werden müssen.

## 4.5. Formulierung der R12–Beiträge zur CC2-R12–Grundzustandsenergie

Die genaue Formulierung der einzelnen Beiträge zu den konventionellen CC2– und CCSD–Coupled–Cluster–Gleichungen für den abgeschlossenskaligen Fall sowie die Darstellung der zugehörigen Jacobi–Matrizen sind in der Literatur [2, 12, 13] zu finden. Die Beiträge zur CC2–Grundzustandsvektorfunktion sind in Tabelle (B.1) kurz zusammengefasst. Zu diesen konventionellen CC2–Beiträgen werden die neuen R12–Terme hinzugefügt. Im Folgenden wird näher auf die allgemeine Darstellung dieser neuen R12–Beiträge eingegangen. Eine Übersicht über die verschiedenen R12–Beiträge zu der CC2-R12–Vektorfunktion im Rahmen der Ansätze 1 und 2 findet sich in Tabelle (B.2).

Die R12–Beiträge zu den Doubles–Coupled–Cluster–Gleichungen, die für die Kopplung zwischen den konventionellen Doubles–Gleichungen  $\Omega_{\mu_2}$  und R12–Doubles–Gleichungen  $\Omega_{\mu_{2'}}$  für die Zweifachanregungsamplituden verantwortlich sind, lassen sich gemäß

$$\langle \overline{ij} | [\hat{f}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle = \sum_{kl} C_{ab,kl}^{(ij)} c_{kl}^{ij} \quad \text{und} \quad (4.40)$$

$$\langle \overline{kl} | [\hat{f}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle = \sum_{ab} C_{kl,ab}^{(ij)} t_{ab}^{ij}, \quad (4.41)$$

unter Verwendung der Kopplungsmatrix

$$C_{ab,kl}^{(ij)} = \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | (\hat{f}_1 + \hat{f}_2 - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \hat{w}_{12} | \varphi_k(1) \varphi_l(2) \rangle, \quad (4.42)$$

formulieren. Die Hartree–Fock–Orbitalenergien der besetzten Orbitale  $i, j$  werden als  $\varepsilon_i$  und  $\varepsilon_j$  bezeichnet, während  $\hat{f}_1$  und  $\hat{f}_2$  Einelektronen–Fock–Operatoren symbolisieren. Für Ansatz 1 ist  $\mathbf{C}$  gleich null, es existiert also keine direkte Kopplung zwischen den Coupled–Cluster–Gleichungen für die Zweifachanregungsamplituden  $\Omega_{\mu_2}$  und  $\Omega_{\mu_{2'}}$ , aber eine indirekte Kopplung über die Singles–Gleichungen (4.27) bleibt hingegen bestehen.

Die noch fehlenden R12–Beiträge zu den Doubles–Coupled–Cluster–Gleichungen werden den R12–Doubles–Gleichungen  $\Omega_{\mu_{2'}}$  zugeordnet. Das Matrixelement über den Kommutator  $[\hat{f}, \hat{T}_2]$  kann als

$$\langle \overline{ij} | [\hat{f}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle = \sum_{mn} B_{kl,mn}^{(ij)} c_{mn}^{ij}, \quad (4.43)$$

unter Verwendung der Matrix

$$B_{kl,mn}^{(ij)} = \langle \varphi_k(1)\varphi_l(2) | \hat{w}_{12}^\dagger (\hat{f}_1 + \hat{f}_2 - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \hat{w}_{12} | \varphi_m(1)\varphi_n(2) \rangle \quad (4.44)$$

dargestellt werden. Die Matrizen **B** und **C** sind bereits aus der MP2-R12-Theorie [47] bekannt und haben je nach verwendetem Ansatz eine andere Form. Die verschiedenen Beiträge zum Aufbau dieser Matrizen definieren beispielsweise die Standardnäherungen A und B. Eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen Näherungen im Rahmen des jeweiligen Ansatzes findet sich in Ref. [47]. Eine kurze Beschreibung von **B** und **C** im Rahmen von Ansatz 2 gemäß Gleichung (4.4) kann in Ref. [44, 116] gefunden werden. Beide Intermediate werden ausführlich in Abschnitt (4.5.2) besprochen.

Der letzte bisher noch fehlende Beitrag zu den R12–Doubles–CC2–Gleichungen  $\Omega_{\mu_2}$ , kann als Matrix

$$\tilde{V}_{kl}^{ij} = \langle \tilde{\Phi}_{ij}^k | \tilde{\Phi}_{ij}^l | \text{HF} \rangle = \langle \varphi_k(1)\varphi_l(2) | \hat{w}_{12}^\dagger \exp(-\hat{T}_1) \frac{1}{r_{12}} \exp(\hat{T}_1) | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle \quad (4.45)$$

zusammengefasst werden. Im Unterschied zu der **V**–Matrix, die bereits aus der MP2-R12–Theorie [47] bekannt ist, wird zum Aufbau dieses Intermediates das  $\hat{T}_1$ –ähnlichkeitstransformierte Fluktuationspotential  $\tilde{\Phi}$  verwendet. Ohne diese  $\hat{T}_1$ –Ähnlichkeitstransformation ist das **V** aus Gleichung (4.45) identisch zu dem **V**–Intermediat aus der MP2-R12–Theorie.

Die R12–Beiträge zu den Singles–Coupled–Cluster–Gleichungen  $\Omega_{\mu_1}$  lassen sich gemäß

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi}_{ij}^k | [\tilde{\Phi}_{ij}^l, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle &= \sum_{klm} (2c_{kl}^{im} - c_{kl}^{mi}) \langle \varphi_a(1)\varphi_m(2) | (1 - \hat{T}_1) \frac{1}{r_{12}} \hat{w}_{12} | \varphi_k(1)\varphi_l(2) \rangle \\ &\quad - \sum_{mnkl} (2c_{mn}^{lk} - c_{mn}^{kl}) \langle \varphi_m(1)\varphi_n(2)\varphi_a(3) | \frac{1}{r_{12}} (1 + \hat{T}_1) \hat{w}_{23} | \varphi_i(1)\varphi_l(2)\varphi_k(3) \rangle \\ &\quad + \sum_{kmn} (2c_{mn}^{ik} - c_{mn}^{ki}) \langle \varphi_a(1)\varphi_k(2) | \tilde{f}_2 \hat{w}_{12} | \varphi_m(1)\varphi_n(2) \rangle \end{aligned} \quad (4.46)$$

darstellen. Der Operator  $\tilde{f}$  ist dabei ein Fock–Operator, der aus der modifizierten Dichtematrice  $\rho(1, 2) = 2 \sum_i \varphi_i^*(1)\tilde{\varphi}_i(2)$  berechnet wird. Die Ähnlichkeitstransformierte Basis  $\tilde{\varphi}_i$  wird gemäß

$$\tilde{\varphi}_i = \varphi_i + \sum_a \varphi_a t_a^i, \quad (4.47)$$

$$\tilde{\varphi}_a = \varphi_a - \sum_i \varphi_i t_a^i \quad (4.48)$$

eingeführt. Sie ist notwendig, um die  $\hat{T}_1$ –Ähnlichkeitstransformationen für die Intermediate aus Gleichungen (4.45) und (4.46) durchzuführen. Die letzten beiden Terme in Gleichung (4.46) sind null für Ansatz 1. Damit sind alle neuen R12–Beiträge zur Coupled–Cluster–CC2–R12–Grundzustandsvektorfunktion erfasst.

Um die Berechnung komplizierter Mehrelektronenvierzentrenintegrale zu vermeiden bedient man sich der „resolution-of-the-identity“–(RI)–Näherung [103, 117, 118] unter Verwendung sogenannter Auxiliarbasisfunktionen, die nicht notwendigerweise mit den Orbitalbasisfunktionen identisch sein müssen. Die in dieser Arbeit verwendete Einführung der Auxiliarbasis, auch ABS–Näherung genannt, folgt im Wesentlichen dem Vorschlag von Klopper und Samson aus Ref. [47] und wird im folgenden Abschnitt (4.5.1) behandelt.

### 4.5.1. Einführung der Auxiliarbasis

Zur Vermeidung komplizierter Dreielektronenvierzentrenintegrale ist es notwendig, für die im letzten Abschnitt vorgestellten Beiträge die „auxiliary basis set approximation“, auch ABS–Näherung genannt, einzuführen. Dieser Abschnitt stellt die Einführung der ABS–Näherung für die Beiträge aus den Gleichungen (4.45) und (4.46) gemäß dem Vorschlag von Klopper und Samson [47] vor, wobei die Ausführungen zunächst mit der Beschreibung der **V**–Intermediate [115], die aus den Matrixelementen über das Fluktuationspotential herrühren, beginnen. Wie die Einführung der ABS–Näherung im Detail für die **C** und **B** Matrizen aus Gleichungen (4.42) und (4.44) erfolgt, wird in Abschnitt (4.5.2) näher erläutert.

Die Einführung der ABS–Näherung wird zunächst für Ansatz 1 demonstriert. Dafür muss in dem zugehörigen Korrelationsfaktor

$$\hat{w}_{12} = (1 - \hat{P}_1 - \hat{P}_2 + \hat{P}_1 \hat{P}_2) r_{12} \quad (4.49)$$

der zweite und dritte Term durch

$$\hat{P}_1 \rightarrow \hat{P}_1 \hat{P}_{2'} \text{ und } \hat{P}_2 \rightarrow \hat{P}_2 \hat{P}_{1'} \quad (4.50)$$

ersetzt werden. Die hierfür notwendigen Projektionsoperatoren  $\hat{P}_{1'}$  und  $\hat{P}_{2'}$  sind gemäß

$$\hat{P}_{2'} = \sum_{p'} |\phi_{p'}(2)\rangle \langle \phi_{p'}(2)| \quad (4.51)$$

definiert und entsprechen einer Einheitsdarstellung gemäß der „resolution-of-the-identity“–(RI)–Näherung in einer orthonormalen Auxiliarbasis  $\{\phi_{p'}\}$ . Damit lässt sich beispielsweise das Produkt  $\hat{w}_{12}^\dagger \frac{1}{r_{12}}$  als

$$\hat{w}_{12}^\dagger \frac{1}{r_{12}} \stackrel{\text{ABS}}{\approx} 1 - r_{12} \hat{P}_1 \hat{P}_{2'} \frac{1}{r_{12}} - r_{12} \hat{P}_2 \hat{P}_{1'} \frac{1}{r_{12}} + r_{12} \hat{P}_1 \hat{P}_2 \frac{1}{r_{12}} \quad (4.52)$$

darstellen. In gleicher Weise geht man auch für Ansatz 2 vor. Der einzige Unterschied besteht darin, dass  $\hat{P}_1$  und  $\hat{P}_2$  durch  $\hat{O}_1$  und  $\hat{O}_2$  ersetzt werden. Die Auxiliarbasis wird für Ansatz 2 gemäß Gleichung (3.19) und (4.4) in gleicher Weise eingeführt. Deshalb ist es ausreichend, im Folgenden den Ansatz 2 in seiner modifizierten Form gemäß Gleichung

(4.4) zu behandeln, da diese den ursprünglichen Ansatz 2 nach Gleichung (3.19) impliziert. Das Produkt  $\hat{w}_{12}^\dagger \frac{1}{r_{12}}$  lässt sich demnach unter Verwendung der ABS–Näherung als

$$\hat{w}_{12}^\dagger \frac{1}{r_{12}} \stackrel{\text{ABS}}{\approx} 1 - r_{12} \hat{O}_1 \hat{P}_2 \frac{1}{r_{12}} - r_{12} \hat{O}_2 \hat{P}_1 \frac{1}{r_{12}} + r_{12} \hat{O}_1 \hat{O}_2 \frac{1}{r_{12}} - r_{12} \hat{V}_1 \hat{V}_2 \frac{1}{r_{12}} \quad (4.53)$$

formulieren.

Im Gegensatz zur MP2-R12–Theorie hat man es bei der Coupled–Cluster–R12–Theorie oft mit  $\hat{T}_-$  oder  $\hat{T}_1$ –ähnlichkeitstransformierten Operatoren, wie beispielsweise dem  $\tilde{\mathbf{V}}$ –Intermediat aus Gleichung (4.45) zu tun. Letzteres ist als Matrixdarstellung über

$$\hat{w}_{12}^\dagger \exp(-\hat{T}_1) \frac{1}{r_{12}} \exp(\hat{T}_1) = \hat{w}_{12}^\dagger \exp\left(-\hat{T}_1(1) - \hat{T}_1(2)\right) \frac{1}{r_{12}} \exp\left(\hat{T}_1(1) + \hat{T}_1(2)\right) \quad (4.54)$$

definiert. Für diese Formulierung wurde verwendet, dass  $\hat{T}_1$  wie jeder Einelektronenoperator als eine Summe gemäß  $\hat{T}_1 = \sum_i \hat{T}_1(i)$  über alle am System beteiligten Elektronen  $i$  entwickelt werden kann. Der Einteilchenoperator  $\hat{T}_1(i)$  entspricht dem Anteil von  $\hat{T}_1$  der auf das Elektron  $i$  wirkt. Das bedeutet, dass  $\hat{T}_1(i)$  das Elektron  $i$  von einem besetzten in ein virtuelles Orbital angeregt. Bei der Berechnung des Matrizelements gemäß Gleichung (4.54) berücksichtigt man den rechts stehenden Beitrag der Operatoren des Exponenten

$$\exp\left(\hat{T}_1(1) + \hat{T}_1(2)\right) |\phi_i(1)\phi_j(2)\rangle = |\tilde{\phi}_i(1)\tilde{\phi}_j(2)\rangle \quad (4.55)$$

in der Weise, dass im zugehörigen Ket–Zustand die  $\hat{T}_1$ –ähnlichkeitstransformierte Basis aus Gleichungen (4.47) und (4.48) verwendet wird. Deshalb muss im Folgenden nicht weiter auf diese Beiträge eingegangen werden.

Betrachtet wird nun die linke Seite von Gleichung (4.54). Da das gleiche Elektron nicht zweimal von einem besetzten in ein virtuelles Orbital angeregt werden kann, sind  $(\hat{T}_1(i))^2$  und alle höheren Potenzen von  $\hat{T}_1(i)$  gleich null. Damit ergibt sich

$$\hat{w}_{12}^\dagger \exp(-\hat{T}_1(1) - \hat{T}_1(2)) \frac{1}{r_{12}} = \hat{w}_{12}^\dagger (1 - \hat{T}_1(1))(1 - \hat{T}_1(2)) \frac{1}{r_{12}}. \quad (4.56)$$

Weiterhin gilt  $(1 - \hat{P}_i)\hat{T}_1(i) = 0$ , da  $(1 - \hat{P}_i)$  alle Beiträge aus der gesamten Basis herausprojiziert, bei denen das Elektron  $i$  sich entweder in einem besetzten oder virtuellen Hartree–Fock–Orbital befindet. Damit ergibt sich für Ansatz 1 die Identität

$$\hat{w}_{12}^\dagger \exp(-\hat{T}_1(1) - \hat{T}_1(2)) \frac{1}{r_{12}} = \hat{w}_{12}^\dagger \frac{1}{r_{12}}, \quad (4.57)$$

und die ABS–Näherung kann wie bereits in Gleichung (4.52) beschrieben eingeführt werden.

Bei Ansatz 2 gestalten sich die Dinge aufgrund der in  $\hat{w}_{12}$  enthaltenen Projektoren jedoch komplizierter. Berücksichtigt man, dass der Operator  $\hat{w}_{12}$  aus Gleichung (4.4) für Ansatz 2 auch als

$$\hat{w}_{12}^\dagger = r_{12} \left[ (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2) - \hat{V}_1 \hat{V}_2 \right] \quad (4.58)$$

umgeformt werden kann, so lässt sich Gleichung (4.56) als

$$\hat{w}_{12}^\dagger (1 - \hat{T}_1(1))(1 - \hat{T}_1(2)) \frac{1}{r_{12}} = r_{12} \left[ (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2) - \hat{V}_1 \hat{V}_2 \right] (1 - \hat{T}_1(1))(1 - \hat{T}_1(2)) \frac{1}{r_{12}} \quad (4.59)$$

darstellen. Betrachtet man den rechts stehenden Term, in welchem das Produkt  $\hat{V}_1 \hat{V}_2$  auftritt, so kann dieser Beitrag als

$$r_{12} \hat{V}_1 \hat{V}_2 \left( 1 - \hat{T}_1(1) \right) \left( 1 - \hat{T}_1(2) \right) \frac{1}{r_{12}} = r_{12} \tilde{\hat{V}}_1 \tilde{\hat{V}}_2 \frac{1}{r_{12}}, \quad (4.60)$$

unter Verwendung der modifizierten Projektionsoperatoren

$$\tilde{\hat{V}}_1 = \sum_a |\varphi_a(1)\rangle\langle\tilde{\varphi}_a(1)|, \quad (4.61)$$

formuliert werden. Die Projektionsoperatoren  $\tilde{\hat{V}}_1$  werden dabei unter Zuhilfenahme der transformierten Basisfunktionen  $\tilde{\varphi}_a$  aus Gleichung (4.48) definiert. Berücksichtigt man des Weiteren die Beziehungen  $\hat{T}_1(i)\hat{O}_i = \hat{T}_1(i)$  und  $\hat{O}_i\hat{T}_1(i) = 0$ , so lassen sich die verbleibenden Beiträge aus Gleichung (4.59) als

$$r_{12}(1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2) \left( 1 - \hat{T}_1(1) \right) \left( 1 - \hat{T}_1(2) \right) \frac{1}{r_{12}} = r_{12}(1 - \tilde{\hat{O}}_1)(1 - \tilde{\hat{O}}_2) \frac{1}{r_{12}}, \quad (4.62)$$

unter Verwendung der modifizierten Projektionsoperatoren

$$\tilde{\hat{O}}_1 = \sum_j |\tilde{\varphi}_j(1)\rangle\langle\varphi_j(1)|, \quad (4.63)$$

darstellen. Dabei werden die Projektionsoperatoren  $\tilde{\hat{O}}_1$  mit Hilfe der Ähnlichkeitstransformierten Basisfunktionen  $\tilde{\varphi}_j$  aus Gleichung (4.47) definiert. Nun kann die ABS–Näherung fast analog zu Gleichung (4.53) gemäß

$$\hat{w}_{12}^\dagger (1 - \hat{T}_1(1))(1 - \hat{T}_1(2)) \frac{1}{r_{12}} \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12} [1 - \tilde{\hat{O}}_1 \hat{P}_2' - \tilde{\hat{O}}_2 \hat{P}_1' + \tilde{\hat{O}}_1 \tilde{\hat{O}}_2 - \tilde{\hat{V}}_1 \tilde{\hat{V}}_2] \frac{1}{r_{12}} \quad (4.64)$$

eingeführt werden.

Der oben beschriebenen Vorgehensweise folgend kann die ABS–Näherung analog in den ersten Term von Gleichung (4.46) eingeführt werden. Dabei muss lediglich die  $\hat{T}_1$ –Transformation der virtuellen Basisfunktion des Bra–Zustandes unter Verwendung der transformierten Basisfunktionen  $\tilde{\varphi}_a$  gemäß Gleichung (4.48) berücksichtigt werden. Dies gilt für beide Ansätze.

Auf gleiche Weise wird auch im zweiten Term von Gleichung (4.46) die ABS–Näherung eingeführt. Dabei wird ebenfalls die  $\hat{T}_1$ –Transformation, diesmal der besetzten Orbitalfunktion  $\varphi_i(1)$  im Ket–Zustand, durch Verwendung der transformierten Basisfunktionen  $\tilde{\varphi}_i$  gemäß Gleichung (4.47) berücksichtigt. Damit kann das Matrixelement des zweiten

Terms aus Gleichung (4.46) unter Verwendung des Korrelationsfaktors  $\hat{w}_{12}$  für Ansatz 2 nach Gleichung (4.4) als

$$\langle \varphi_m(1)\varphi_n(2)\varphi_a(3) | \frac{1}{r_{12}} [(1 - \hat{O}_2)(1 - \hat{O}_3)(1 - \hat{V}_2\hat{V}_3)] r_{23} | \tilde{\varphi}_i(1)\varphi_l(2)\varphi_k(3) \rangle \quad (4.65)$$

formuliert werden. Da das Orbital  $\varphi_a(3)$  im Bra-Zustand virtuell ist, hat die Projektion  $(1 - \hat{O}_3)$  keinerlei Wirkung und kann vernachlässigt werden. Außerdem müssen die Funktionen, die mittels  $\hat{V}_3$  eingeführt werden, identisch mit  $\varphi_a(3)$  sein, damit ein Beitrag ungleich null berechnet werden kann. Deshalb kann  $\hat{V}_3 = 1$  gesetzt werden, und der verbleibende Teil der Projektoren des Korrelationsfaktors kann gemäß

$$(1 - \hat{O}_2)(1 - \hat{V}_2\hat{V}_3) = 1 - \hat{O}_2 - \hat{V}_2 = 1 - \hat{P}_2 \quad (4.66)$$

umgeformt werden. Die ABS-Näherung wird an dieser Stelle als

$$1 - \hat{P}_2 \stackrel{\text{ABS}}{\approx} \hat{P}_{2'} - \hat{P}_2, \quad (4.67)$$

formuliert. Das Produkt  $\hat{V}_2\hat{V}_3$  tritt im ursprünglichen Ansatz 2 gemäß Gleichung (3.19) nicht auf. Die ABS-Näherung entspricht in diesem Fall

$$1 - \hat{O}_2 \stackrel{\text{ABS}}{\approx} \hat{P}_{2'} - \hat{O}_2. \quad (4.68)$$

Je nach verwendetem Ansatz 2 gemäß Gleichung (3.19) oder (4.4) wird in der vorliegenden Arbeit mittels einer Schmidt-Orthogonalisierung [119] sicher gestellt, dass die Auxiliarbasis  $\{\phi_{p'}\}$  orthogonal zur Basis der besetzten Hartee-Fock-Orbitale  $\{\phi_j\}$  beziehungsweise orthogonal zur gesamten Orbitalbasis  $\{\phi_p\}$  ist. Damit lässt sich der zweite R12-Term aus den Singles-CC2-R12-Gleichungen als

$$-\langle \varphi_m(1)\varphi_n(2)\varphi_a(3) | \frac{1}{r_{12}} \hat{w}_{23} | \tilde{\varphi}_i(1)\varphi_l(2)\varphi_k(3) \rangle \stackrel{\text{ABS}}{\approx} - \sum_{p'} r_{p'a}^{lk} \left( g_{mn}^{\bar{i}p'} - \sum_p g_{mn}^{\bar{i}p} S_{pp'} \right) \quad (4.69)$$

unter Verwendung der Überlappungsmatrix  $S_{pp'} = \langle \varphi_p | \varphi_{p'} \rangle$  formulieren. Dies ist für beide möglichen Formen von Ansatz 2 in Tabelle (B.2) zusammengefasst. Die hier gewählte Einführung der ABS-Näherung ( $\hat{P}' - \hat{P}$ ) unter Verwendung einer Schmidt-Orthogonalisierung stellt einen Kompromiss zwischen einer einfacheren Implementierung und der Verwendung der „complementary basis set“-(CABS)-Näherung [116] dar, bei der explizit eine komplementäre Auxiliarbasis (CABS) eingeführt wird, die orthogonal zur Orbitalbasis ist.

Die ABS-Näherung für den dritten noch fehlenden R12-Term aus Gleichung (4.46) erfolgt nach analogen Überlegungen gemäß Gleichung (4.67). Neben der ABS-Näherung wurde zur Formulierung dieses Terms auch die verallgemeinerte Brillouin-Bedingung (GBC) ( $f_\beta^k = f_k^\beta = 0$ ) verwendet. Auch hier wird durch eine Schmidt-Orthogonalisierung sicher gestellt, dass die Auxiliarbasis orthogonal, je nach verwendetem Ansatz 2, zu den besetzten Orbitalen oder zur Gesamtorbitalbasis ist. Damit lässt sich der letzte R12-Term aus den

Singles–Coupled–Cluster–R12–Gleichungen als

$$\langle \varphi_a(1)\varphi_k(2)|\tilde{\hat{f}}_2\hat{w}_{12}|\varphi_m(1)\varphi_n(2)\rangle \stackrel{\text{ABS}}{\underset{\text{GBC}}{\approx}} \sum_{p'} r_{ap'}^{mn} \left[ \sum_{cl} (2g_{kl}^{p'c} - g_{lk}^{p'c})t_c^l - \sum_p \sum_{cl} (2g_{kl}^{pc} - g_{lk}^{pc})t_c^l S_{pp'} \right] \quad (4.70)$$

zusammenfassen. Dies ist für beide möglichen Formen von Ansatz 2 in Tabelle (B.2) dargestellt.

#### 4.5.2. Formulierung der Matrizen $\mathbf{B}$ und $\mathbf{C}$

Der letzte Abschnitt hat sich ausführlich mit der Einführung der ABS–Näherung zur Formulierung der R12–Beiträge für die Singles– und R12–Doubles–CC2–Gleichungen beschäftigt. In diesem Abschnitt wird besonders auf die Berechnung der  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{C}$  Matrizen eingegangen, die zur Formulierung der noch verbleibenden R12–Beiträge zu den konventionellen Doubles– und R12–Doubles–Coupled–Cluster–Gleichungen notwendig sind. Die explizite Formulierung aller Beiträge zu den Matrizen  $\mathbf{C}$  und  $\mathbf{B}$  im Rahmen der verschiedenen Ansätze findet sich in Tabelle (B.3).

Um eine kompaktere Notation der folgenden Beiträge zu ermöglichen, wird zunächst ein Fock–Operator

$$\hat{f}_{12} = \hat{f}_1 + \hat{f}_2, \quad (4.71)$$

als Summe aus zwei Einteilchen–Fock–Operatoren

$$\hat{f}_1 = \hat{t}_1 + \hat{j}_1 - \hat{k}_1, \quad (4.72)$$

eingeführt, die jeweils aus dem Einteilchenoperator der kinetischen Energie  $\hat{t}_1$  und dem Einteilchenaustauschoperator  $\hat{k}_1$  sowie dem Coulomb–Operator  $\hat{j}_1$  definiert sind.  $B_{kl,mn}^{(ij)}$  ist gemäß Gleichung (4.44) als Matrixelement über

$$\begin{aligned} \hat{w}_{12}^\dagger(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j)\hat{w}_{12} &= \frac{1}{2}\hat{w}_{12}^\dagger[\hat{f}_{12}, \hat{w}_{12}] + \frac{1}{2}[\hat{w}_{12}^\dagger, \hat{f}_{12}]\hat{w}_{12} \\ &\quad + \frac{1}{2}\hat{w}_{12}^\dagger\hat{w}_{12}(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j) + \frac{1}{2}(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j)\hat{w}_{12}^\dagger\hat{w}_{12} \end{aligned} \quad (4.73)$$

definiert und bleibt in dieser Darstellung symmetrisch. Der in Gleichung (4.73) gewählten Darstellung folgend lassen sich die ersten beiden und die letzten beiden Terme sehr ähnlich berechnen.

Geht man davon aus, dass die besetzten Orbitale Eigenfunktionen des Fock–Operators sind, so dass das verallgemeinerte Brillouin–Theorem (GBC) erfüllt ist, lässt sich beispielsweise das Matrixelement über das Produkt  $\hat{w}_{12}^\dagger\hat{w}_{12}(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j)$  gemäß

$$\langle \varphi_k(1)\varphi_l(2)|\hat{w}_{12}^\dagger\hat{w}_{12}(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j)|\varphi_m(1)\varphi_n(2)\rangle \stackrel{\text{GBC}}{\approx} (\varepsilon_m + \varepsilon_n - \varepsilon_i - \varepsilon_j)X_{kl,mn}, \quad (4.74)$$

unter Verwendung der Matrix  $X_{kl,mn}$ , die bereits aus Gleichung (4.23) bekannt ist, formulieren.  $X_{kl,mn}$  nimmt je nach verwendetem Ansatz eine andere Form an. Dies ist in Tabelle (B.3) dargestellt. Die Einführung der Auxiliarbasisnäherung erfolgt für die Matrix  $\mathbf{X}$  analog zu der im letzten Abschnitt (4.5.1) besprochenen Vorgehensweise. Für Ansatz 1 wird die ABS-Näherung beispielsweise gemäß

$$\hat{w}_{12}^\dagger \hat{w}_{12} = \hat{w}_{12}^\dagger r_{12} \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}(1 - \hat{P}_1 \hat{P}_{2'} - \hat{P}_{1'} \hat{P}_2 + \hat{P}_1 \hat{P}_2)r_{12} \quad (4.75)$$

eingeführt. Zieht man zunächst nur *Ansatz 1* in Betracht, so geht man davon aus, dass neben der verallgemeinerten „generalized“ Brillouin-Bedingung (GBC) auch die erweiterte „extended“ Brillouin-Bedingung (EBC) erfüllt ist. Das bedeutet, dass der Orbitalraum bezüglich des Fock-Operators als abgeschlossen angesehen wird. Damit kann der Kommutator

$$[\hat{f}_{12}, (1 - \hat{P}_1)(1 - \hat{P}_2)] \stackrel{\text{EBC}}{\approx} 0, \quad (4.76)$$

als null approximiert werden und man erhält beispielsweise für den ersten Term aus Gleichung (4.73)

$$\hat{w}_{12}^\dagger [\hat{f}_{12}, \hat{w}_{12}] \stackrel{\text{EBC}}{\approx} \hat{w}_{12}^\dagger [\hat{f}_{12}, r_{12}] = \hat{w}_{12}^\dagger [\hat{t}_1 + \hat{t}_2, r_{12}] - \hat{w}_{12}^\dagger [\hat{k}_1 + \hat{k}_2, r_{12}], \quad (4.77)$$

unter Berücksichtigung der Definitionen aus Gleichung (4.71) und (4.72). Erneut kann die ABS-Näherung wie bereits in Abschnitt (4.5.1) besprochen, hier für Ansatz 1 dargestellt

$$\hat{w}_{12}^\dagger [\hat{t}_1 + \hat{t}_2, r_{12}] \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}(1 - \hat{P}_1 \hat{P}_{2'} - \hat{P}_{1'} \hat{P}_2 + \hat{P}_1 \hat{P}_2)[\hat{t}_1 + \hat{t}_2, r_{12}], \quad (4.78)$$

$$\hat{w}_{12}^\dagger [\hat{k}_1 + \hat{k}_2, r_{12}] \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}(1 - \hat{P}_1 \hat{P}_{2'} - \hat{P}_{1'} \hat{P}_2 + \hat{P}_1 \hat{P}_2)[\hat{k}_1 + \hat{k}_2, r_{12}], \quad (4.79)$$

eingeführt werden. Während die Integrale über den Kommutator  $[\hat{t}_1 + \hat{t}_2, r_{12}]$  direkt berechnet werden können, gestaltet sich die Berechnung der Integrale über die Kommutatoren, in die der Austauschoperator involviert ist, schwieriger. Neben der in Gleichung (4.79) vorgestellten ABS-Näherung werden deshalb nachträglich noch weitere Projektoren eingeführt, um diese Integrale darstellen zu können. Formuliert man das Produkt  $\hat{w}_{12}^\dagger [\hat{k}_1 + \hat{k}_2, r_{12}]$  aus Gleichung (4.79) aus, so sind im Wesentlichen Matrixelemente über  $\hat{w}_{12}^\dagger \hat{k}_1 r_{12}$  und  $\hat{w}_{12}^\dagger r_{12} \hat{k}_1$  zu berechnen. Die Beiträge über  $\hat{k}_2$  können auf eine analoge Art und Weise bestimmt werden weshalb sie hier nicht extra aufgeführt werden. Mit den zusätzlichen Projektoren können  $\hat{w}_{12}^\dagger \hat{k}_1 r_{12}$  und  $\hat{w}_{12}^\dagger r_{12} \hat{k}_1$  als

$$\hat{w}_{12}^\dagger \hat{k}_1 r_{12} \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}(1 - \hat{P}_1 \hat{P}_{2'} - \hat{P}_{1'} \hat{P}_2 + \hat{P}_1 \hat{P}_2)\hat{k}_1 r_{12}, \quad (4.80)$$

$$\begin{aligned} & \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12} \hat{P}_{1'} \hat{P}_{2'} \hat{k}_1 \hat{P}_{1'} r_{12} - r_{12} \hat{P}_1 \hat{P}_{2'} \hat{k}_1 \hat{P}_{1'} r_{12} - r_{12} \hat{P}_{1'} \hat{P}_2 \hat{k}_1 \hat{P}_{1'} r_{12} \\ & + r_{12} \hat{P}_1 \hat{P}_2 \hat{k}_1 \hat{P}_{1'} r_{12} \end{aligned} \quad (4.81)$$

$$\hat{w}_{12}^\dagger r_{12} \hat{k}_1 \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}(1 - \hat{P}_1 \hat{P}_{2'} - \hat{P}_{1'} \hat{P}_2 + \hat{P}_1 \hat{P}_2)r_{12} \hat{k}_1, \quad (4.82)$$

$$\begin{aligned} & \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12} \hat{P}_{1'} \hat{P}_{2'} r_{12} \hat{P}_{1'} \hat{k}_1 - r_{12} \hat{P}_1 \hat{P}_{2'} r_{12} \hat{P}_{1'} \hat{k}_1 - r_{12} \hat{P}_{1'} \hat{P}_2 r_{12} \hat{P}_1 \hat{k}_1 \\ & + r_{12} \hat{P}_1 \hat{P}_2 r_{12} \hat{P}_1 \hat{k}_1 \end{aligned} \quad (4.83)$$

approximiert werden. Damit sind alle notwendigen Beiträge zum Aufbau der Matrix  $\mathbf{B}$  im Rahmen von Ansatz 1 erfasst. Die detaillierten Ausdrücke hierfür finden sich in Tabelle (B.3).

Im Gegensatz zu Ansatz 1 wird bei Ansatz 2 nur die GBC–Näherung verwendet. Diese Näherung ist ausreichend, um den Kommutator

$$[\hat{f}_{12}, (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)] \stackrel{\text{GBC}}{\approx} 0 \quad (4.84)$$

als null zu approximieren. Damit lässt sich beispielsweise das Produkt  $\hat{w}_{12}^\dagger[\hat{f}_{12}, \hat{w}_{12}]$  in Analogie zu Gleichung (4.77) gemäß

$$\hat{w}_{12}^\dagger[\hat{f}_{12}, \hat{w}_{12}] \stackrel{\text{GBC}}{\approx} \hat{w}_{12}^\dagger[\hat{f}_{12}, r_{12}] = \hat{w}_{12}^\dagger[\hat{t}_1 + \hat{t}_2, r_{12}] - \hat{w}_{12}^\dagger[\hat{k}_1 + \hat{k}_2, r_{12}] \quad (4.85)$$

darstellen. Die ABS–Näherung wird in bekannter Art und Weise für Ansatz 2 gemäß Gleichung (3.19) als

$$\hat{w}_{12}^\dagger[\hat{t}_1 + \hat{t}_2, r_{12}] \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}(1 - \hat{O}_1\hat{P}_{2'} - \hat{P}_{1'}\hat{O}_2 + \hat{O}_1\hat{O}_2)[\hat{t}_1 + \hat{t}_2, r_{12}], \quad (4.86)$$

$$\hat{w}_{12}^\dagger[\hat{k}_1 + \hat{k}_2, r_{12}] \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}(1 - \hat{O}_1\hat{P}_{2'} - \hat{P}_{1'}\hat{O}_2 + \hat{O}_1\hat{O}_2)[\hat{k}_1 + \hat{k}_2, r_{12}] \quad (4.87)$$

eingeführt. Auch hier müssen zur Berechnung der Kommutatoren über den Austauschoperator zusätzliche Projektoren eingeführt werden. In Analogie zur Einführung der ABS–Näherung in Gleichung (4.81) und (4.83) für Ansatz 1 lassen sich die Produkte  $\hat{w}_{12}^\dagger\hat{k}_1r_{12}$  und  $\hat{w}_{12}^\dagger r_{12}\hat{k}_1$  für Ansatz 2 als

$$\hat{w}_{12}^\dagger\hat{k}_1r_{12} \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}(1 - \hat{O}_1\hat{P}_{2'} - \hat{P}_{1'}\hat{O}_2 + \hat{O}_1\hat{O}_2)\hat{k}_1r_{12} \quad (4.88)$$

$$\begin{aligned} & \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}\hat{P}_{1'}\hat{P}_{2'}\hat{k}_1\hat{P}_{1'}r_{12} - r_{12}\hat{O}_1\hat{P}_{2'}\hat{k}_1\hat{P}_{1'}r_{12} - r_{12}\hat{P}_{1'}\hat{O}_2\hat{k}_1\hat{P}_{1'}r_{12} \\ & + r_{12}\hat{O}_1\hat{O}_2\hat{k}_1\hat{P}_{1'}r_{12} \end{aligned} \quad (4.89)$$

und

$$\hat{w}_{12}^\dagger r_{12}\hat{k}_1 \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}(1 - \hat{O}_1\hat{P}_{2'} - \hat{P}_{1'}\hat{O}_2 + \hat{O}_1\hat{O}_2)r_{12}\hat{k}_1, \quad (4.90)$$

$$\begin{aligned} & \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}\hat{P}_{1'}\hat{P}_{2'}r_{12}\hat{P}_1\hat{k}_1 - r_{12}\hat{O}_1\hat{P}_{2'}r_{12}\hat{P}_1\hat{k}_1 - r_{12}\hat{P}_{1'}\hat{O}_2r_{12}\hat{P}_1\hat{k}_1 \\ & + r_{12}\hat{O}_1\hat{O}_2r_{12}\hat{P}_1\hat{k}_1 \end{aligned} \quad (4.91)$$

formulieren. Die verschiedenen Beiträge zum Aufbau von  $\mathbf{B}$  im Rahmen von Ansatz 2 finden sich in Tabelle (B.3).

Um die verschiedenen Beiträge zum Aufbau von  $\mathbf{B}$  im Rahmen des modifizierten Ansatz 2 gemäß Gleichung (4.4) auf eine übersichtliche Art und Weise darzustellen, wird der Korrelationsfaktor zunächst gemäß

$$\hat{w}_{12} = \tilde{w}_{12} - \hat{V}_1\hat{V}_2r_{12}, \quad (4.92)$$

$$\tilde{w}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)r_{12}, \quad (4.93)$$

umformuliert. Der Operator  $\tilde{w}_{12}$  ist dabei mit dem Korrelationsfaktor für den ursprünglichen Ansatz 2 nach Gleichung (3.19) identisch. Da die Matrizen  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{C}$  für Ansatz 1 und Ansatz 2 in seiner ursprünglichen Form gemäß Gleichung (3.19) bereits aus der MP2-R12-Theorie bekannt und auch implementiert sind, ist es sinnvoll, die neuen Beiträge für den modifizierten Ansatz 2 in Abhängigkeit der „alten“ Beiträge zu formulieren. Auf diese Art und Weise ist schnell ersichtlich, welche zusätzlichen Beiträge zu den bereits vorhandenen noch berücksichtigt werden müssen. Unter Verwendung von  $\tilde{w}_{12}$  kann das Produkt aus Gleichung (4.73) als

$$\begin{aligned}\hat{w}_{12}^\dagger(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j)\hat{w}_{12} &= \tilde{w}_{12}^\dagger(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j)\tilde{w}_{12} - \tilde{w}_{12}^\dagger(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j)\hat{V}_1\hat{V}_2 r_{12} \\ &\quad - r_{12}\hat{V}_1\hat{V}_2(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j)\tilde{w}_{12} \\ &\quad + r_{12}\hat{V}_1\hat{V}_2(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j)\hat{V}_1\hat{V}_2 r_{12},\end{aligned}\quad (4.94)$$

umgeformt werden. Damit kann die Matrix  $B_{kl,mn}^{(ij)}$  unter Verwendung der Matrizen  ${}^{[2]}B_{kl,mn}^{(ij)}$  und  ${}^{[2]}C_{ab,kl}^{(ij)}$  für den unmodifizierten Ansatz 2 als

$$\begin{aligned}B_{kl,mn}^{(ij)} &= {}^{[2]}B_{kl,mn}^{(ij)} - \sum_{ab} {}^{[2]}C_{kl,ab}^{(ij)}r_{mn}^{ab} - \sum_{ab} {}^{[2]}C_{ab,mn}^{(ij)}r_{kl}^{ab} \\ &\quad + \sum_{ab} r_{kl}^{ab}(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)r_{ab}^{mn}\end{aligned}\quad (4.95)$$

dargestellt werden. Die Matrizen  ${}^{[2]}B_{kl,mn}^{(ij)}$  und  ${}^{[2]}C_{kl,ab}^{(ij)}$  definieren sich analog zu den Gleichungen (4.44) und (4.42) unter Verwendung von  $\tilde{w}_{12}$  zu

$${}^{[2]}B_{kl,mn}^{(ij)} = \langle \varphi_k(1)\varphi_l(2)|\tilde{w}_{12}^\dagger(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j)\tilde{w}_{12}|\varphi_m(1)\varphi_n(2) \rangle, \quad (4.96)$$

$${}^{[2]}C_{kl,ab}^{(ij)} = \langle \varphi_k(1)\varphi_l(2)|\tilde{w}_{12}^\dagger(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j)|\varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle. \quad (4.97)$$

Damit sind alle notwendigen Intermediate zum Aufbau von  $\mathbf{B}$  im Rahmen von Ansatz 2 vorgestellt. Es fehlt lediglich die ausführliche Formulierung der Matrix  $\mathbf{C}$ . Diese definiert sich allgemein über das Produkt

$$\hat{w}_{12}^\dagger(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j) = [\hat{w}_{12}^\dagger, \hat{f}_{12}] - (\varepsilon_i + \varepsilon_j)\hat{w}_{12}^\dagger + \hat{f}_{12}\hat{w}_{12}^\dagger, \quad (4.98)$$

dessen erster Beitrag unter Verwendung der GBC-Bedingung gemäß Gleichung (4.84) als Kommutator

$$[\hat{w}_{12}^\dagger, \hat{f}_{12}] \stackrel{\text{GBC}}{\approx} [r_{12}, \hat{f}_{12}] = [r_{12}, \hat{t}_1 + \hat{t}_2] - [r_{12}, \hat{k}_1 + \hat{k}_2] \quad (4.99)$$

über den interelektronischen Abstand und den Fock-Operator dargestellt werden kann. Die Einführung der ABS-Näherung zur Berechnung der Integrale über  $r_{12}\hat{k}_1$  und  $\hat{k}_1r_{12}$  erfolgt analog zu den Termen über  $\hat{k}_2$ , die nicht nochmals explizit aufgelistet werden, gemäß

$$r_{12}\hat{k}_1 \stackrel{\text{ABS}}{\approx} r_{12}\hat{P}_1\hat{k}_1 \quad \text{und} \quad (4.100)$$

$$\hat{k}_1r_{12} \stackrel{\text{ABS}}{\approx} \hat{k}_1\hat{P}_1r_{12}. \quad (4.101)$$

Ersetzt man in den noch verbleibenden letzten beiden Termen von Gleichung (4.98)  $\hat{w}_{12}$  durch  $\tilde{w}_{12}$  gemäß dem ursprünglichen Ansatz 2 nach Gleichung (3.19), so kann  ${}^{[2]}C_{kl,ab}^{(ij)}$  als

$${}^{[2]}C_{kl,ab}^{(ij)} = \langle \varphi_k(1)\varphi_l(2)|[r_{12}, \hat{f}_{12}]|\varphi_a(1)\varphi_b(2)\rangle + (\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_i - \varepsilon_j)r_{kl}^{ab} \quad (4.102)$$

formuliert werden. Geht man nun unter Verwendung von Gleichung (4.92) zur Formulierung von  $C_{kl,ab}^{(ij)}$  im Rahmen des modifizierten Ansatz 2 gemäß Gleichung (4.4) über, so kann das die Matrix  $C_{kl,ab}^{(ij)}$  definierende Produkt gemäß

$$\hat{w}_{12}^\dagger(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j) = \tilde{w}_{12}^\dagger(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j) - r_{12}\hat{V}_1\hat{V}_2(\hat{f}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \quad (4.103)$$

umgeformt werden. In Analogie zu  $\mathbf{B}$  kann damit auch die Matrix  $\mathbf{C}$  unter Verwendung der Intermediate des ursprünglichen Ansatz 2 formuliert werden.  $C_{kl,ab}^{(ij)}$  berechnet sich damit zu

$$C_{kl,ab}^{(ij)} = {}^{[2]}C_{kl,ab}^{(ij)} - (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)r_{kl}^{ab}. \quad (4.104)$$

Die explizite Formulierung der verschiedenen Beiträge zum Aufbau von  $\mathbf{C}$  finden sich in Tabelle (B.3).

### 4.5.3. Die Standardnäherungen

Die zum Aufbau der Matrix  $B_{kl,mn}^{(ij)}$  verwendeten Beiträge definieren analog zur MP2-R12–Theorie auch für die CC-R12–Theorie die jeweiligen *Standardnäherungen*. Verwendet man beispielsweise zum Aufbau von  $B_{kl,mn}^{(ij)}$  nur Beiträge über den Kommutator der kinetischen Energie und des interelektronischen Abstandes  $[\hat{t}_1 + \hat{t}_2, r_{12}]$ , so spricht man von *Näherung A*. Fügt man hierzu noch die Beiträge, die aus den letzten beiden Termen aus Gleichung (4.73) resultieren, hinzu, so spricht man von *Näherung A'*. Berücksichtigt man hingegen alle vorgestellten Beiträge zum Aufbau von  $B_{kl,mn}^{(ij)}$ , so spricht man von *Näherung B*. Diese Näherung kann als die vollständigste Standardnäherung angesehen werden, da je nach verwendetem Ansatz keine weiteren Approximationen neben den bereits vorgestellten GBC–, EBC– und ABS–Näherungen gemacht werden. Eine kürzlich veröffentlichte MP2-R12–Studie [53] bezüglich der Fehler, die durch die GBC–, EBC– und ABS–Näherungen verursacht werden zeigt, dass diese Fehler klein sind und vernachlässigt werden können. Trotzdem gilt es zu bedenken, dass die Matrix  $\mathbf{B}$  eine positiv definite Matrix sein sollte, da ihre Eigenwerte eine Näherung nullter Ordnung für Anregungsenergien in R12–Paarfunktionen sind, wenn der Hamilton– gleich dem Fock–Operator ist. Positiv definit bedeutet, dass die Eigenwerte von  $\mathbf{B}$  immer größer null sein müssen. Die Bedingung positiv definit zu sein, gilt auch für die Matrix  $\mathbf{X}$ , da sie die Bedeutung einer Überlappungsmatrix hat. Diese Eigenschaft kann in einer praktischen Rechnung verloren gehen, wenn beispielsweise eine zu kleine Orbital– und/oder Auxiliarbasis verwendet wird. Damit würden die in die R12–Theorie eingeführten Näherungen (GBC, EBC, ABS) nicht mehr genau genug sein. In einem solchen Fall kann es passieren, dass einer oder mehrere

Eigenwerte von  $B$  negativ werden, obwohl dies nicht erlaubt ist. Neben diesen unphysikalischen Beiträgen zu Grundzustandsenergien ist dies natürlich fatal für die Berechnung von Anregungsenergien, da hierbei dann als Artefakte negative Werte auftreten. Aus diesem Grund ist immer zu prüfen, ob die Matrix  $\mathbf{B}$  tatsächlich positiv definit ist, um sicher zu stellen, dass die berechneten Werte vertrauenswürdig sind.

Genau wie bei der Matrix  $\mathbf{B}$  definieren sich auch bei der Matrix  $\mathbf{C}$  die verschiedenen *Standardnäherungen* nach den Beiträgen, die zum Aufbau von  $\mathbf{C}$  verwendet werden. Beschränkt man sich beispielsweise nur auf die Beiträge, die aus dem Kommutator  $[\hat{t}_1 + \hat{t}_2, r_{12}]$  resultieren, so spricht man von *Näherung A*. Fügt man hierzu die Beiträge, die aus den letzten beiden Termen aus Gleichung (4.98) resultieren hinzu, so spricht man von *Näherung A'*, während die Berücksichtigung aller Beiträge als *Näherung B* bezeichnet wird.

## 4.6. Formulierung der R12–Beiträge zu den CC2-R12–Anregungsenergien

Zur Berechnung von Anregungsenergien muss das Eigenwertproblem aus Gleichung (4.30) gelöst werden. Dies erfolgt iterativ unter Verwendung einer sogenannten „direkten Technik“, die die explizite Konstruktion der Matrizen  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{S}$  vermeidet [2, 13, 120, 121]. Anstelle dieser Matrizen werden gleich die linearen Transformationen  $\mathbf{AR}$  und  $\mathbf{SR}$  implementiert. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Beiträge zu  $\mathbf{AR}$  ausführlich behandelt. Die Beiträge zu  $\mathbf{SR}$  sind bereits in Abschnitt (4.4) in den Gleichungen (4.33) bis (4.36) vorgestellt worden.

Die R12–Beiträge zu  $\mathbf{AR}$  können unter Verwendung der Definition von  $\mathbf{A}$  aus Gleichung (2.31) durch Ableitung der R12–Beiträge zur Coupled–Cluster–Grundzustandsvektorfunktion nach den Cluster–Amplituden bestimmt werden. Die Beiträge zu  $\mathbf{AR}$ , die aus dem konventionellen CC2–Modell resultieren, sind der Vollständigkeit halber in Tabelle (B.4) aufgelistet, während die explizite Ausführung der R12–Beiträge zu  $\mathbf{AR}$  im Rahmen der verwendeten Ansätze in Tabelle (B.5) zu finden ist. Vergleicht man die R12–Beiträge zur CC2-R12–Grundzustandsvektorfunktion aus Tabelle (B.2) mit denen für die Transformation  $\mathbf{AR}$  aus Tabelle (B.5), so wird deutlich, dass alle R12–Beiträge zu  $\mathbf{AR}$ , die von den konventionellen oder R12–Doppelanregungsamplituden abhängen, sehr einfach berechnet werden können, indem man in den zugehörigen Ausdrücken für die CC2-R12–Grundzustandsvektorfunktion die konventionellen  $t_{ab}^{ij}$  und R12–Amplituden  $c_{kl}^{ij}$  durch die entsprechenden Komponenten des Versuchsvektors  $R_{ab}^{ij}$  und  $R_{kl}^{ij}$  ersetzt.

Betrachtet man die R12–Beiträge zu  $\mathbf{AR}$ , die von der Einfachanregungskomponente  $R_a^i$  des Versuchsvektors abhängen, so ist deren Berechnung nicht mehr ganz so einfach. Wurde bei den Beiträgen zur CC2-R12–Grundzustandsvektorfunktion die  $\hat{T}_1$ –Ähnlichkeitstransformation des Fluktuationspotentials durch die Basis  $\tilde{\varphi}_i$  und  $\tilde{\varphi}_a$  nach Gleichung (4.47)

und (4.48) berücksichtigt, so muss nun der Ableitung nach den Coupled–Cluster–Einfachanregungsamplituden  $t_a^i$  Rechnung getragen werden. Dies erfolgt durch Einführung einer durch die Einfachanregungskomponente des Versuchsvektors  $R_a^i$  transformierten Orbitalbasis

$$\bar{\varphi}_i = \sum_a \varphi_a R_a^i \quad (4.105)$$

$$\bar{\varphi}_a = - \sum_i \varphi_i R_a^i. \quad (4.106)$$

Die ausführliche Darstellung der  $R_a^i$ –transformierten Terme findet sich in Tabelle (B.5). Ist dabei nur ein Index  $R_a^i$  transformiert, so wird das betreffende Intermediat beispielsweise  $(V^\dagger)^{kl}_{\tilde{a}m}$  oder  $\hat{g}_{lk}^{ip'}$  analog zu den  $t_a^i$ –transformierten Intermediaten der Grundzustandsvektorfunktion  $(V^\dagger)^{kl}_{\tilde{a}m}$  oder  $\hat{g}_{lk}^{ip'}$  aufgebaut. Der einzige Unterschied ist dabei die Wahl der Basis  $\bar{\varphi}_i$ ,  $\bar{\varphi}_a$  oder  $\bar{\varphi}_i$  und  $\bar{\varphi}_a$ .

Die Ähnlichkeit der beschriebenen neuen R12–Beiträge zur Berechnung von Anregungsenergien zur CC2-R12–Grundzustandsvektorfunktion zeigt deutlich, dass die Berechnung von R12–Anregungsenergien nach erfolgreichem Aufbau der R12–Beiträge zur Coupled–Cluster–Grundzustandsvektorfunktion, analog zu den konventionellen CC2– und CCSD–Modellen, in Bezug auf die Implementierung nicht mehr mit einem großen Aufwand verbunden ist.



# 5. Die CCSD(R12)–Näherung

In diesem Kapitel wird basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen aus Kapitel 4 zunächst das CCSD(R12)–Modell [122] allgemein vorgestellt. Anschließend werden die neuen R12–Beiträge unter Verwendung der Auxiliarbasissatznäherung explizit formuliert. Das Kapitel endet mit der Beschreibung der Erweiterung des CCSD(R12)–Modells auf das CCSD(T)(R12)–Modell [123] durch Einbeziehung genähert er Triples–Korrekturen in Analogie zum konventionellen CCSD(T)–Modell [124].

## 5.1. Die CCSD(R12)–Coupled–Cluster–Gleichungen

Ausgangspunkt für die Herleitung der CCSD(R12)–Gleichungen ist, ähnlich wie beim CC2-R12–Modell, das abgeschlossenschalige („closed–shell“) CCSD-R12–Modell. Die zugehörigen CCSD-R12–Coupled–Cluster–Gleichungen wurden bereits in Kapitel 4 in den Gleichungen (4.13) bis (4.15) vorgestellt. Grundvoraussetzung für die CCSD(R12)–Näherung ist die starke Orthogonalität der R12–Doubles– zu den konventionellen Doubles–Amplituden wie es beispielsweise bei Ansatz 1 und dem modifizierten Ansatz 2 nach Gleichung (4.4) der Fall ist. Eine weitere wichtige Voraussetzung ist, dass der Beitrag der R12–Zweifachanregungen im Basissatzlimit verschwindet. Das bedeutet, dass dieser in einer guten endlichen Basis auch klein sein sollte. Weiterhin werden die für die CCSD(R12)–Näherung verwendeten Operatoren in „Ordnungen“ eingeteilt, die allerdings nichts mit einer störungstheoretischen Herleitung zu tun haben. Diese Einteilung ist in Tabelle (5.1) dargestellt. Die Operatoren  $\hat{\Phi}$  und  $\hat{T}_2$ , durch die ein kleiner Beitrag zur Grundzustandsenergie resultiert, werden als erster „Ordnung“ gewertet, während den anderen Operatoren, von denen ausgegangen wird, dass aus ihnen ein großer Beitrag resultiert, die „Ordnung“ null zugeteilt wird. In den CCSD-R12–Gleichungen treten aufgrund der Verwendung des linearen R12–Ansatzes Terme auf, die demnach linear oder quadratisch in den R12–Amplituden sind, die durch den Operator  $\hat{T}_2$  eingeführt werden. Die Berechnung dieser Beiträge ist sehr aufwendig [40] und zum Teil sogar unnötig, wenn man bedenkt, dass einige von ihnen bereits in einer quadruple– $\zeta$  Basis vernachlässigbar klein sind. Dieser Umstand motivierte die Idee zum CCSD(R12)–Modell, die ursprünglich auf Klopper zurück geht [125]. Ziel ist es dabei, alle Terme, die nicht linear in den R12–Amplituden *und* sehr klein sind, zu vernachlässigen, ohne jedoch an der Genauigkeit der Ergebnisse große Einbußen hinnehmen zu müssen.

|                          | $\hat{H} = \hat{f}$ | +     | $\hat{\Phi}$ | $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_{2'}$ |
|--------------------------|---------------------|-------|--------------|--|
| Beitrag                  |                     |       |              |  |
| zur Grundzustandsenergie | groß                | klein | groß         | klein  |
| „Ordnung“                | 0                   | 1     | 0            | 1  |

Tabelle 5.1.: Verwendete Operatoren und deren zugewiesene „Ordnung“.

Um die CCSD(R12)–Coupled–Cluster–Gleichungen einzuführen, werden zunächst die CCSD-R12–Gleichungen für die Zweifachanregungsamplituden

$$\begin{aligned}\Omega_{\mu_2} &= \langle \mu_2 | [\hat{f}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] + \tilde{\hat{\Phi}} + [\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] \\ &\quad + \frac{1}{2} \{ [[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] + [[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_{2'}], \hat{T}_2] + [[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_2], \hat{T}_{2'}] + [[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_{2'}], \hat{T}_{2'}] \} | \text{HF} \rangle = 0,\end{aligned}\quad (5.1)$$

$$\begin{aligned}\Omega_{\mu_{2'}} &= \langle \mu_{2'} | [\hat{f}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] + \tilde{\hat{\Phi}} + [\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] \\ &\quad + \frac{1}{2} \{ [[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] + [[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_{2'}], \hat{T}_2] + [[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_2], \hat{T}_{2'}] + [[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_{2'}], \hat{T}_{2'}] \} | \text{HF} \rangle = 0\end{aligned}\quad (5.2)$$

ausführlich formuliert. Das  $\hat{T}_1$ –ähnlichkeitstransformierte Fluktuationspotential  $\tilde{\hat{\Phi}}$  ist bereits aus Gleichung (4.17) bekannt und hat genau wie  $\hat{\Phi}$  die „Ordnung“ eins. Analog zum CC2-R12–Modell werden auch beim CCSD(R12)–Modell keine Näherungen bei den Singles–CCSD–R12–Gleichungen eingeführt. Im Rahmen der CCSD(R12)–Näherung werden in den Gleichungen für die konventionellen Doubles–Amplituden nur Beiträge berücksichtigt, die maximal linear von  $\hat{T}_{2'}$  abhängen. Diese Bedingung ist automatisch für Ansatz 1 erfüllt, da das Matrixelement  $\langle \mu_2 | [[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_{2'}], \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle$  gleich null ist, da die Komplementärbasis  $\{\varphi_\alpha\}$  orthogonal zur Orbitalbasis  $\{\varphi_p\}$  ist. Für Ansatz 2 ist dies nicht mehr der Fall und man geht davon aus, dass der aus diesem Matrixelement resultierende Beitrag sehr klein und damit vernachlässigbar ist.

Die R12–Doubles–Gleichungen  $\Omega_{\mu_{2'}}$  werden in niedrigster, also erster Ordnung angenähert. Das bedeutet, es werden alle Kommutatoren, deren Beitrag nach obiger Aufteilung nicht erster Ordnung ist, in den R12–Doubles–Gleichungen vernachlässigt. Damit ergeben sich die R12–Doubles–Gleichungen in der CCSD(R12)–Näherung gemäß

$$\Omega_{\mu_{2'}} = \langle \mu_{2'} | [\hat{f}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}] + \tilde{\hat{\Phi}} + [\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle = 0,\quad (5.3)$$

wobei Terme wie  $[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_{2'}]$  oder  $[[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_{2'}], \hat{T}_2]$  als Terme zweiter  $\mathcal{O}(\hat{T}_{2'}^2)$  oder dritter  $\mathcal{O}(\hat{T}_{2'}^3)$  Ordnung in  $\hat{T}_{2'}$  bezeichnet werden. Durch die Vernachlässigung vollständiger Kommutatoren bleibt die Eigenschaft der Größenkonsistenz erhalten. Für Ansatz 1 ist das Matrixelement  $\langle \mu_{2'} | [[\tilde{\hat{\Phi}}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle$  gleich null, da die Komplementärbasis  $\{\varphi_\alpha\}$  orthogonal zur Orbitalbasis  $\{\varphi_p\}$  ist. Dies gilt auch für Ansatz 2 nach Gleichung (4.4), da strenge Orthogonalität zwischen den konventionellen und R12–Doubles vorausgesetzt wird.

Generell gilt, dass alle bei der CCSD(R12)–Näherung vernachlässigten Terme nur unter mehrfacher Verwendung der RI–Näherung (Zerlegung der Einheit) berechnet werden können. Dadurch können jedoch Fehler auftreten, die die hohe Genauigkeit des CCSD–R12–Modells wieder zunichte machen. Das CCSD(R12)–Modell stellt in dieser Hinsicht eine „robuste“ Näherung dar, da hierfür nur die wichtigsten Beiträge des CCSD–R12–Modells berücksichtigt werden, für die keine „doppelte“ RI–Näherung notwendig ist. Außerdem konvergieren das CCSD– und CCSD(R12)– sowie das CCSD–R12–Modell alle zum selben Basissatzlimit.

Alternativ dazu könnten nach einem Vorschlag von Noga und Valiron [40] in den R12–Doubles–Amplitudengleichungen auch alle quadratischen Terme vernachlässigt werden, die von  $\hat{T}_1$  und  $\hat{T}_2$  abhängen. Dies wurde in Ref. [40] als Näherung B' bezeichnet. Die Vernachlässigung der  $\hat{T}_1$ –abhängigen Beiträge könnte allerdings später bei der Berechnung von Eigenschaften mittels der Antworttheorie Probleme bereiten, während beim CCSD(R12)–Modell formal die Anregungsenergien und Antworteigenschaften bis erster Ordnung in  $\hat{T}_2'$  richtig erfasst sind.

### 5.1.1. Formulierung der R12–Beiträge für das CCSD(R12)–Modell

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das CCSD(R12)–Modell für Ansatz 1 behandelt. Deshalb beschränken sich im Folgenden sämtliche Ausführungen auf Ansatz 1.

Auf die explizite Formulierung der Beiträge, die bereits aus dem konventionellen CCSD–Modell bekannt sind [4, 12], wird an dieser Stelle verzichtet. Im Folgenden werden die neuen R12–Beiträge zum CCSD(R12)–Modell im Rahmen von Ansatz 1 formuliert. Ein Vergleich mit dem bereits aus Kapitel 4 bekannten CC2–R12–Modell zeigt, dass lediglich drei R12–Beiträge zu den Doubles– und R12–Doubles–Coupled–Cluster–Gleichungen neu zu berechnen sind.

Die fehlenden Matrixelemente über die Kommutatoren  $[\hat{\Phi}, \hat{T}_{2'}]$  und  $[\hat{\Phi}, \hat{T}_2]$  zu den Doubles– und R12–Doubles–Gleichungen lassen sich gemäß

$$\langle \overline{ij} | [\hat{\Phi}, \hat{T}_{2'}] | \text{HF} \rangle = \sum_{kl} c_{kl}^{ij} (\tilde{V}^\dagger)^{kl}_{ab}, \quad (5.4)$$

$$\langle \overline{ij} | [\hat{\Phi}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle = \sum_{ab} t_{ab}^{ij} \tilde{V}_{kl}^{ab} \quad (5.5)$$

unter Verwendung des Intermediats

$$(\tilde{V}^\dagger)^{kl}_{ab} = \langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | \exp(-\hat{T}_1) \frac{1}{r_{12}} \exp(\hat{T}_1) | \varphi_k(1)\varphi_l(2) \rangle \quad (5.6)$$

darstellen. Bei  $(\tilde{V}^\dagger)_{ab}^{kl}$  beschränkt sich die  $\hat{T}_1$ –Ähnlichkeitstransformation nur auf die virtuellen Indices, da

$$\exp(-\hat{T}_1)\hat{w}_{12}|\varphi_k(1)\varphi_l(2)\rangle = \hat{w}_{12}|\varphi_k(1)\varphi_l(2)\rangle \quad (5.7)$$

gilt. Nach Wirkung von  $\hat{w}_{12}$  auf  $|\varphi_k(1)\varphi_l(2)\rangle$  ist dieses in die Komplementärbasis überführt, in der eine  $\hat{T}_1$ –Ähnlichkeitstransformation nicht vorgenommen werden kann.

Die Beiträge zu den konventionellen Doubles–CCSD–Gleichungen über die Kommutatoren  $[[\hat{\Phi}, \hat{T}_2], \hat{T}_2]$  und  $[[\hat{\Phi}, \hat{T}_2], \hat{T}_2]$  sind gleich. Deshalb ist es ausreichend, nur ein Matrixelement über einen der beiden Doppelkommutatoren zu berechnen. Dieses kann gemäß

$$\langle_{ij}^{\bar{ab}} | [[\hat{\Phi}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | HF \rangle = -\hat{P}_{ij}^{ab} \sum_{klmn} t_{ab}^{il}(2c_{mn}^{kj} - c_{mn}^{jk})(\tilde{V}^\dagger)_{kl}^{mn} + \sum_{klmn} t_{ab}^{kl}(\tilde{V}^\dagger)_{kl}^{mn} c_{mn}^{ij} \quad (5.8)$$

unter Verwendung des Intermediates

$$(\tilde{V}^\dagger)_{kl}^{mn} = \langle \varphi_k(1)\varphi_l(2) | \exp(-\hat{T}_1) \frac{1}{r_{12}} \exp(\hat{T}_1) \hat{w}_{12} | \varphi_m(1)\varphi_n(2) \rangle, \quad (5.9)$$

dargestellt werden. Erneut gilt aufgrund von Gleichung (5.7), dass bei  $(\tilde{V}^\dagger)_{kl}^{mn}$  nur die Indices  $k$  und  $l$   $\hat{T}_1$ –ähnlichkeitstransformiert sind.

Analog zum CC2-R12–Modell wird auch hier die  $\hat{T}_1$ –Transformation der  $\tilde{\mathbf{V}}$  Intermediate durch Verwendung der entsprechenden Basen  $\tilde{\varphi}_a$  und  $\tilde{\varphi}_i$ , die in den Gleichungen (4.47) und (4.48) definiert sind, berücksichtigt. Nach Einführung der Auxiliarbasissatznäherung, die bereits ausführlich in Abschnitt 4.5.1 besprochen wurde, können die  $\tilde{\mathbf{V}}$  Intermediate gemäß

$$(\tilde{V}^\dagger)_{ab}^{kl} = S_{\tilde{a}k}S_{\tilde{b}l} - \hat{P}_{kl}^{ab} \sum_{pq'} r_{pq}^{kl} g_{\tilde{a}\tilde{b}}^{pq'} + \sum_{pq} r_{pq}^{kl} g_{\tilde{a}\tilde{b}}^{pq}, \quad (5.10)$$

$$\tilde{V}_{kl}^{ab} = S_{ak}S_{bl} - \hat{P}_{kl}^{ab} \sum_{pq'} r_{kl}^{pq'} g_{pq}^{ab} + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} g_{pq}^{ab}, \quad (5.11)$$

$$(\tilde{V}^\dagger)_{kl}^{mn} = \delta_{km}\delta_{ln} - \hat{P}_{kl}^{mn} \sum_{pq'} r_{pq'}^{mn} g_{kl}^{pq'} + \sum_{pq} r_{pq}^{mn} g_{kl}^{pq} \quad (5.12)$$

formuliert werden. Wichtig ist bei Gleichung (5.11), dass letztlich keiner der Beiträge zu  $\tilde{V}_{kl}^{ab}$ , trotz der  $\hat{T}_1$ –Ähnlichkeitstransformation des Operators  $\frac{1}{r_{12}}$   $\hat{T}_1$ –abhängig ist.

Damit sind alle neuen R12–Beiträge zur Berechnung der Coupled–Cluster–CCSD(R12)–Gleichungen im Rahmen von Ansatz 1 erfasst.

## 5.2. Erweiterung des CCSD(R12) auf das CCSD(T)(R12)-Modell

In Analogie zum konventionellen CCSD-Modell sollte die näherungsweise Einführung von nicht-iterativen Triples-Korrekturen, wie beispielsweise denen des CCSD(T)-Modells [124], auch beim CCSD(R12)-Modell eine sinnvolle Erweiterung sein.

Betrachtet man die Coupled-Cluster-Gleichungen für die Dreifachanregungsamplituden des CCSD(T)-R12-Modells

$$\langle \mu_3 | [\hat{f}, \hat{T}_3] + [\hat{\Phi}, \hat{T}_2] + [\hat{\Phi}, \hat{T}_{2'}] | \text{HF} \rangle = 0, \quad (5.13)$$

so ist der Beitrag über den Kommutator  $[\hat{\Phi}, \hat{T}_{2'}]$  für Ansatz 1 aufgrund der strengen Orthogonalität der Komplementärbasis  $\{\varphi_\alpha\}$  zur Orbitalbasis gleich null. Das bedeutet, dass die für das CCSD(T)(R12)-Modell verwendete Näherung für die Dreifachanregungsamplituden  $t_{abc}^{ijk}$  formal mit denjenigen des konventionellen CCSD(T)-Modells für Ansatz 1 identisch ist. Damit kann die CCSD(T)(R12)-Grundzustandsenergie gemäß

$$E_{\text{CCSD(T)(R12)}} = E_{\text{CCSD(R12)}} + \Delta E_{\text{CCSD(T)}} \quad (5.14)$$

formuliert werden. Die Energiekorrektur für die genäherierten Dreifachanregungsamplituden berechnet sich sowohl für die CCSD(T)(R12)-Näherung als auch für das vollständige CCSD(T)-R12-Modell analog zum konventionellen CCSD(T)-Modell [15, 124] als

$$\Delta E_{\text{CCSD(T)}} = \sum_{ai} 2t_a^i \langle \overline{a} | [\hat{\Phi}, \hat{T}_3] | \text{HF} \rangle + \sum_{abi} (2t_{ab}^{ij} - t_{ab}^{ji}) \langle \overline{ab} | [\hat{\Phi}, \hat{T}_3] | \text{HF} \rangle. \quad (5.15)$$

Der einzige wichtige Unterschied zum konventionellen CCSD(T)-Modell ist, dass für die Triples-Korrekturen zum CCSD(T)(R12)- oder CCSD(T)-R12-Modell die bereits konvergierten CCSD(R12)- oder CCSD-R12-Einfach- und Zweifachanregungsamplituden  $t_a^i$  und  $t_{ab}^{ij}$  verwendet werden, die nicht mehr mit den konventionellen Amplituden des CCSD-Modells identisch sind.



# 6. Implementierung des CC2-R12-Modells

Dieses Kapitel beschreibt die Implementierung der R12-Beiträge aus Tabelle (B.2) und (B.4) im Rahmen der Ansätze 1 und 2 für das CC2-R12-Modell in den bereits zur Verfügung stehenden Coupled-Cluster-Code [2, 12, 13] des Programm pakets DALTON [126].

## 6.1. Allgemeine Vorbemerkung

Bei Betrachtungen zu Skalierungen wird im Folgenden die Anzahl der besetzten Molekül orbitale mit dem Buchstaben  $n$  und die virtuellen unbesetzten Molekül orbitale mit  $V$  bezeichnet. Als Kenngrößen für die Anzahl der Atomorbital- und Auxiliarbasisfunktionen werden  $N$  und  $N'$  verwendet. Das Gesamtskalierungsverhalten wird mit  $\mathcal{N}$  bezeichnet.

Die prinzipielle Struktur des bereits vorhandenen Coupled-Cluster-Programms zur iterativen Lösung der Coupled-Cluster-Gleichungen unter Verwendung eines DIIS- („direct inversion of iterative subspace“)-Algorithmus, welcher ursprünglich auf Pulay [127, 128] zurück geht, bleibt unverändert. Die Grundzustandsvektor funktionen  $\Omega_{ai}$  und  $\Omega_{aibj}$  für die konventionellen Singles- und Doubles-Gleichungen werden an wenigen Stellen um die R12-Beiträge erweitert, während die R12-Doubles-Vektorfunktion  $\Omega_{kilj}$  neu hinzugefügt wird. Alle Beiträge zur CC2-R12-Grundzustandsvektorfunktion werden in jeder Iteration neu berechnet und für die Aktualisierung der Einfach- Zweifach- und R12-Anregungsamplituden  $t_a^i$ ,  $t_{ab}^{ij}$  und  $c_{kl}^{ij}$  verwendet. Dies erfolgt solange, bis das vorgegebene Konvergenzkriterium  $\Omega_{\mu_i} = 0$  erfüllt ist. Unabhängig vom verwendeten Ansatz wird in einer Coupled-Cluster-R12-Rechnung zunächst eine MP2-R12-Rechnung durchgeführt. Aus dieser erhält man alle Integrale über den Korrelationsfaktor  $w_{12}$ , die R12-Startamplituden  $c_{kl}^{ij}$  als auch alle Dreielektronenintegrale, die zum Aufbau der Matrix  $\mathbf{B}$  und bei Ansatz 2 zum Aufbau der Matrix  $\mathbf{C}$  notwendig sind.

Mit Ausnahme der Triples-Modelle folgt das Coupled-Cluster-Programm in DALTON der generellen Strategie, dass Beiträge, die auf Festplatte gespeichert werden, maximal mit der Größe  $\mathcal{O}(n^2 N^2)$  skalieren [12]. Für den R12-Teil wird diese Strategie beibehalten, allerdings müssen hier auch Auxiliarbasisfunktionen berücksichtigt werden, weshalb die maximale Größe für CC-R12 bei  $\mathcal{O}(n^2 N(N + N'))$  liegt. Durch das Abspeichern von

Intermediaten auf Festplatte, welche zwei Indices aus der Molekülorbitalbasis und zwei Indices aus der Atomorbitalbasis aufweisen, wie beispielsweise  $R_{\alpha k, l}^{\delta}$  kann die erneute Berechnung von R12–Integralen  $r_{\beta \gamma}^{\delta \alpha}$  in der Atomorbitalbasis während der iterativen Lösung der Coupled–Cluster–Gleichungen oder des Eigenwertproblems für die Anregungsenergien vermieden werden. Diese Beiträge können an entsprechender Stelle bei Bedarf für einen festen Index  $\delta$  immer wieder eingelesen werden. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass bei der Implementierung der R12–Beiträge in das Coupled–Cluster–Programm alle Matrix–Matrix–Multiplikationen mit hierfür speziell optimierten Fortran „basic linear algebra subprograms“–(BLAS)–Routinen durchgeführt wurden. Dies ist nicht für alle Programmteile des DALTON–Pakets der Fall.

Von zentraler Bedeutung zur Berechnung der CC2-R12–Grundzustandsvektorfunktion sind für beide Ansätze die Intermediate  $\tilde{V}_{kl}^{ij}$  und  $(V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl}$ . Während  $\tilde{V}_{kl}^{ij}$  in jeder Coupled–Cluster–Iteration neu berechnet wird, kann  $(V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl}$  über ein im MP2-R12–Schritt vorab berechnetes Intermediat  $(V^\dagger)_{am}^{kl}$  gemäß

$$(V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl} = (V^\dagger)_{am}^{kl} - \sum_i t_a^i (V^\dagger)_{im}^{kl} = \sum_\alpha \Lambda_{aa}^p (V^\dagger)_{am}^{kl}, \quad (6.1)$$

unter Verwendung der Transformationsmatrix  $\Lambda^p$  bestimmt werden. Der Index  $\alpha$  symbolisiert hier die Atomorbitalbasis. Prinzipiell gilt, dass das Intermediat  $\tilde{V}_{kl}^{ij}$  nicht in jeder Iteration neu berechnet werden muss. Eine alternative Vorgehensweise wäre vor den Coupled–Cluster–Iterationen die Berechnung eines Intermediats der Form  $\tilde{V}_{kl}^{\alpha\beta}$  vorzunehmen und anschließend, also während der Coupled–Cluster–Iterationen, die Atomorbitallindices  $\alpha$  und  $\beta$  mit der Transformationsmatrix  $\Lambda^h$  in den Orbitalraum der besetzten Molekülorbitale zu transformieren. Wenn jedoch davon ausgegangen werden kann, dass die Anzahl der Atomorbitalbasisfunktionen viel größer als das Produkt aus der Anzahl der besetzten Molekülorbitale und der Anzahl der durchzuführenden Iterationen ist, also die Beziehung  $N^2 >> n^2 * n_{Iter}$  gilt, dann ist es in Bezug auf den Rechenaufwand kostengünstiger,  $\tilde{V}_{kl}^{ij}$  während jeder Iteration neu zu berechnen. Deshalb wurde in der vorliegenden Implementierung diese Strategie verfolgt. Prinzipiell können Integrale oder andere Intermediate wie  $(V^\dagger)_{am}^{kl}$  auch direkt ausgehend von der Atomorbitalbasis  $\hat{T}_1$  transformiert werden. Dafür wird die konventionelle Molekülorbitalkoeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$  durch Verwendung einer speziellen Transformationsmatrix

$$\mathbf{t}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ t_a^i & 0 \end{pmatrix}, \quad (6.2)$$

in der nur der „virtuell–besetzt“–Block mit den  $\hat{T}_1$ –Amplituden  $t_a^i$  besetzt ist, in die sogenannte  $\Lambda^h$ ,  $\Lambda^p$  Basis

$$\Lambda^p = \mathbf{C}(\mathbf{1} - \mathbf{t}_1^T), \quad (6.3)$$

$$\Lambda^h = \mathbf{C}(\mathbf{1} + \mathbf{t}_1), \quad (6.4)$$

überführt. Auf diese Art und Weise können die  $\hat{T}_1$ –Transformationen in die Basis  $\tilde{\varphi}_i$  oder  $\tilde{\varphi}_a$  nach Gleichung (4.47) und (4.48) bereits aus der Atomorbitalbasis bequem durchgeführt werden [129]. Durch veränderte Transformationsmatrizen  $\bar{\Lambda}^p$  und  $\bar{\Lambda}^h$  kann auch die

Transformation in die Basis  $\bar{\varphi}_a$  und  $\bar{\varphi}_i$  nach Gleichung (4.106) und (4.105) ausgehend von der Atomorbitalbasis durchgeführt werden. Dies ist für die Berechnung der R12–Beiträge zur Transformation  $\mathbf{A}\vec{R}$  wichtig. Eine ausführliche Darstellung der verschiedenen  $\mathbf{A}$ –Matrizen findet sich in Tabelle (B.6).

Prinzipielles Ziel ist es das maximale Skalierungsverhalten der neu zu implementierenden Beiträge möglichst gering zu halten, damit die Berechnung der zusätzlichen R12–Terme nicht wesentlich teurer als die der konventionellen CC2–Beiträge wird. Durch vorab Berechnung von  $(V^\dagger)^{kl}_{\alpha m}$  kann beispielsweise ein teurer  $\mathcal{N}^6$  Schritt in den Coupled–Cluster–Iterationen vermieden werden. Für Ansatz 1 setzt sich dieser gemäß  $\mathcal{O}(n^3 N^2 (N' + N))$  und für Ansatz 2 wie  $\mathcal{O}(n^3 N (N^2 + nN'))$  zusammen. Prinzipiell wird beim Aufbau der neuen R12–Beiträge die in Ref. [12] beschriebene „Integral–direkte“ Strategie soweit möglich angewendet. Das bedeutet, die Abspeicherung von reinen AO–Integralen wird vermieden, um Speicherplatz zu sparen. Aus gleichem Grund wird soweit möglich auf die Abspeicherung von teiltransformierten Coulomb–Integralen, die beispielsweise zum Aufbau von  $\tilde{V}_{kl}^{ij}$  nötig sind, verzichtet. Dies erfolgt durch Generierung von Intermediaten der Form  $R_{\alpha k, l}^{kl}$  und  $R_{\alpha k, l}^{\delta}$  sowohl für die R12– als auch für die Coulomb–Integrale, die im Hauptspeicher gehalten werden, während die R12–Integrale auf Festplatte geschrieben werden. Der besondere Vorteil dabei ist, dass es zum Aufbau von  $\tilde{V}_{kl}^{ij}$  nicht nötig ist, die beiden verbleibenden Atomorbitalindizes der beteiligten Integrale in die Molekülorbitalbasis zu transformieren. Dadurch kann ein Skalierungsverhalten für  $\tilde{V}_{kl}^{ij}$  von  $\mathcal{O}(n^4 N(N + N'))$  für Ansatz 1 und  $\mathcal{O}(n^4 (N^2 + nN'))$  für Ansatz 2 erzielt werden.

Im konventionellen Coupled–Cluster–Programm ist die Überlappungsmatrix  $\mathbf{S}$  eine Einheitsmatrix. Zu der Transformation  $\mathbf{S}\vec{R}$  werden die noch fehlenden R12–Beiträge je nach verwendetem Ansatz generiert und auf Platte gespeichert. Auch bei der Transformation  $\rho = \mathbf{A}\vec{R}$  wird die bereits vorhandene Struktur des Programms beibehalten und die neuen R12–Beiträge auf den Singles– oder Doubles–Ergebnisvektor  $\rho_{ai}$  und  $\rho_{aibj}$  aufaddiert, während ein neuer R12–Doubles–Ergebnisvektor  $\rho_{kilj}$  hinzugefügt wird. Die Lösung des Eigenwertproblems  $\mathbf{A}\vec{R} = \omega\mathbf{S}\vec{R}$  erfolgt iterativ unter Verwendung eines verallgemeinerten Davidson–Algorithmus [120, 121], bei dem solange neue Versuchsvektoren erzeugt werden, bis das Konvergenzkriterium  $(\mathbf{A} - \omega\mathbf{S})\vec{R} = 0$  erfüllt ist. Zur Überprüfung der berechneten Anregungsenergien wurde für beide Ansätze selbige nochmals auf nummerischem Weg berechnet. Das bedeutet, dass die Jacobi–Matrix durch numerische Ableitung der Coupled–Cluster–Vektorfunktion nach den Cluster–Amplituden durch Bildung des Differenzenquotienten nach der allgemeinen Formel

$$\frac{df(x)}{dx} \approx \frac{f(x + h) - f(x - h)}{2h} \quad (6.5)$$

bestimmt wird. Anschließend wird das Eigenwertproblem  $\mathbf{A}\vec{R} = \omega\mathbf{S}\vec{R}$  gelöst und damit die Anregungsenergien  $\omega$  erhalten.

In der zur Verfügung stehenden Implementierung des CC2-R12 wurden Skalierungen, die in Bezug auf den Rechenaufwand mehr als  $\mathcal{O}(n^3 N^3)$  kosten vermieden. In den Iterationen

belaufen sich die maximalen Kosten auf  $\mathcal{O}(n^4N(N + N'))$ , während die Beiträge, in welche die Matrizen  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{C}$  involviert sind, wie  $\mathcal{O}(n^6)$  und  $\mathcal{O}(n^4N^2)$  skalieren. Aufgrund der teuren Dreielektronenintegrale ist der Rechenaufwand einer CC2-R12-Rechnung deutlich höher als der einer konventionellen CC2-Rechnung, die ein Skalierungsverhalten von  $\mathcal{O}(nN^4)$  aufweist. Dieses ungünstige Kosten–Nutzen–Verhalten kann jedoch eingeschränkt als eine Problematik von Methoden zweiter Ordnung wie MP2 und CC2 angesehen werden, da davon ausgegangen werden kann, dass eine CC-R12-Rechnung für Coupled–Cluster–Modelle höherer Ordnung, wie beispielsweise CCSD oder CC3 aufgrund deren Skalierungsverhalten ( $\mathcal{N}^6$  und  $\mathcal{N}^7$ ) nicht wesentlich teurer wird. Das Hauptaugenmerk zukünftiger Projekte muss folglich auf der Erweiterung des CC2-R12 auf Coupled–Cluster–Modelle höherer Ordnung liegen, damit ein akzeptables Kosten–Nutzen–Verhältnis erreicht werden kann.

## 6.2. R12–Beiträge im Rahmen von Ansatz 1

Im Rahmen von Ansatz 1 werden vor den Coupled–Cluster–Iterationen Intermediate der Form

$$R_{\alpha,kl}^\delta = \sum_{pq} C_{\delta q} C_{\alpha p} r_{kl}^{pq}, \quad (6.6)$$

$$R_{\alpha,kl}^{\delta'} = \sum_{pq'} C_{\delta' q'} C_{\alpha p} r_{kl}^{pq'} \quad (6.7)$$

erzeugt, indem zwei Molekülorbital–Indices  $p$  und  $q$  der Integrale über den interelektronischen Abstand  $r_{kl}^{pq}$  und  $r_{kl}^{pq'}$  bereits im MP2-R12–Schritt in die Atomorbitalbasis zurück transformiert und auf Festplatte gespeichert werden. Die weiterhin benötigten Coulomb–Integrale in der Atomorbitalbasis  $g_{\alpha\gamma}^{\delta\delta'}$  werden hingegen im konventionellen Coupled–Cluster–Code generiert und sind an den Stellen, an denen sie für den CC-R12–Teil benötigt werden, im Hauptspeicher verfügbar.

Unter Verwendung der rücktransformierten R12–Integrale kann  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl}$  gemäß dem in Abbildung (C.1) illustrierten Schema aufgebaut werden. Damit sind im Rahmen von Ansatz 1 alle Intermediate generiert, die zur Berechnung der CC2-R12–Grundzustandsvektorfunktion vorab berechnet werden müssen, und es kann mit der iterativen Lösung der Coupled–Cluster–Gleichungen fortgefahrene werden. In Abbildung (C.2) wird die Berechnung der R12–Beiträge zur CC2-R12–Grundzustandsvektorfunktion schematisch dargestellt. Die genaue Formulierung der konventionellen CC2–Beiträge findet sich in Tabelle (B.1).

Ähnlich wie bei der Berechnung der CC2–Gleichungen für den Grundzustand ist auch bei der Berechnung der Transformation  $\mathbf{A}\vec{R}$  der Aufbau einiger Intermediate, die vor der iterativen Lösung des Eigenwertproblems berechnet werden, sinnvoll. Für Ansatz 1 lässt

sich beispielsweise das für die Transformation mit der Jacobi–Matrix benötigte Intermediat  $\bar{V}_{kl}^{ij}$  als

$$\bar{V}_{kl}^{ij} = \hat{P}_{kl}^{ij} \sum_{\mu} \bar{\Lambda}_{\mu i}^h V_{kl}^{\mu j}, \quad (6.8)$$

unter Verwendung der Transformationsmatrix  $\bar{\Lambda}^h$  schreiben, die in Tabelle (B.6) definiert ist. Zum Aufbau von  $\bar{V}_{kl}^{ij}$  ist demnach die Generierung des Intermediates  $V_{kl}^{\mu j}$  notwendig. Dieses wird nach Lösung der Coupled–Cluster–Gleichungen auf eine analoge Art und Weise wie  $(V^\dagger)_{am}^{kl}$  erzeugt und auf Festplatte geschrieben. Dabei ist lediglich der Austausch der Molekülorbitalkoeffizientenmatrix (vergleiche Abbildung (C.1)) durch die entsprechende  $\Lambda$ –Transformationsmatrix gemäß der Reihenfolge

$$(\tilde{a}\tilde{i}|\tilde{b}\tilde{j}) = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \Lambda_{\alpha a}^p \Lambda_{\beta i}^h \Lambda_{\gamma b}^p \Lambda_{\delta j}^h (\alpha\beta|\gamma\delta) \quad (6.9)$$

notwendig. Dadurch, dass die Berechnung von  $V_{kl}^{\mu j}$  vor den Iterationen zur Lösung von  $\mathbf{A}\vec{R}$  erfolgt, kann der zum Aufbau dieses Intermediats notwendige  $\mathcal{O}(n^4 N^2)$  Schritt in diesen vermieden werden. Des Weiteren kann das für die Transformation  $\mathbf{A}\vec{R}$  benötigte Intermediat  $(V^\dagger)_{am}^{kl}$  unter Verwendung der Transformationsmatrix  $\bar{\Lambda}^p$  als

$$(V^\dagger)_{am}^{kl} = \sum_{\alpha} \bar{\Lambda}_{\alpha a}^p (V^\dagger)_{am}^{kl}, \quad (6.10)$$

formuliert werden. Dies erfolgt unter Verwendung des für die Grundzustandsvektorfunktion bereits vorab berechneten  $(V^\dagger)_{am}^{kl}$ . Durch Umformung kann Gleichung (6.10) jedoch auch gemäß

$$(V^\dagger)_{am}^{kl} = - \sum_j R_a^j \Lambda_{\alpha j}^p (V^\dagger)_{am}^{kl} = - \sum_j R_a^j (V^\dagger)_{jm}^{kl} \quad (6.11)$$

dargestellt werden. Durch Berechnung von  $(V^\dagger)_{jm}^{kl}$  vor den Iterationen zur Lösung von  $\mathbf{A}\vec{R}$  kann ein  $\mathcal{O}(n^3 VN)$  Schritt, der nach Gleichung (6.10) in jeder der Iteration notwendig wäre, vermieden und durch einen  $\mathcal{O}(n^4 V)$  Schritt ersetzt werden.

Damit sind im Rahmen von Ansatz 1 alle vorbereitenden Maßnahmen zur Berechnung der neuen R12–Beiträge zur Transformation  $\mathbf{A}\vec{R}$  vorgestellt. Diese ist in Abbildung (C.3) schematisch dargestellt, wobei auf die explizite Formulierung aller Beiträge verzichtet wird, da diese bereits in Tabelle (B.4) und (B.5) aufgelistet sind. Es wird dabei lediglich auf den Aufbau der verschiedenen  $\mathbf{V}$ –Intermediate näher eingegangen, da die Berechnung der anderen Beiträge durch Aufruf der entsprechenden Unterprogramme analog zur Berechnung der Grundzustandsvektorfunktion erfolgt. Generell ist im Rahmen von Ansatz 1 keine weitere Berechnung von Integralen über den Atomorbitalauxiliarbasisindex  $\delta'$  zur Lösung von  $\mathbf{A}\vec{R}$  notwendig. Dies hat den Vorteil, dass sobald die Coupled–Cluster–Gleichungen für den Grundzustand gelöst sind, der weitere Rechenaufwand für den R12–Teil zur Lösung von  $\mathbf{A}\vec{R}$  maximal mit  $\mathcal{O}(n^6)$  skaliert und die Zusatzkosten für den R12–Teil damit sehr gering sind.

### 6.3. R12–Beiträge im Rahmen von Ansatz 2

Das prinzipielle Vorgehen beim Aufbau der verschiedenen R12–Beiträge im Rahmen von Ansatz 2 ähnelt dem von Ansatz 1, damit die bereits vorhandene Programmstruktur beibehalten werden kann. Im Folgenden wird Ansatz 2 gemäß Gleichung (4.4) behandelt, da bei diesem Ansatz nur noch ein paar Zusatzbeiträge zum ursprünglichen Ansatz 2 nach Gleichung (3.19) hinzugefügt werden.

Analog zu Ansatz 1 ist auch bei Ansatz 2 die Generierung verschiedener Intermediate vor den Coupled–Cluster–Iterationen notwendig. Bereits im MP2-R12–Schritt werden halbtransformierte Integrale über den interelektronischen Abstand  $r_{kl}^{\alpha\beta}$ ,  $r_{kl}^{\alpha\beta'}$  sowie Coulomb–Integrale  $g_{mn}^{\alpha\beta}$ ,  $g_{mn}^{\alpha\beta'}$  auf Festplatte geschrieben, um später je nach Bedarf weiter verwendet zu werden. Damit ist die Rücktransformation der R12–Integrale, wie sie bei Ansatz 1 verwendet wurde, bis auf die Erzeugung von

$$R_{\alpha,kl}^{\delta} = \sum_{ab} C_{\alpha a} C_{\delta b} r_{kl}^{ab}, \quad (6.12)$$

das nur für die modifizierte Form von Ansatz 2 gebraucht wird, obsolet. Um die generelle Struktur des Programms beim Aufbau der  $\tilde{V}$ –Intermediate beizubehalten, werden die halbtransformierten R12–Integrale in Analogie zu Gleichung (6.6) sortiert, wobei zu beachten ist, dass die Integrale, bei denen ein Index über die Atomorbitalauxiliarbasis läuft, gemäß

$$R_{\alpha,kl}^{\delta'} = \sum_{p'} C_{p'\delta} r_{kl}^{\alpha p'} = \sum_{p'\beta'} C_{p'\delta} C_{p'\beta'} r_{kl}^{\alpha\beta'} \quad (6.13)$$

zu behandeln sind. Mit diesen Beiträgen lässt sich das globale Intermediat  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl}$  nach dem Schema in Abbildung (C.4) aufbauen, wobei der Beitrag über die Doppelsumme der virtuellen Molekülorbitale (vergleiche Tabelle (B.2)) unter Verwendung der rücktransformierten Integrale aus Gleichung (6.12) erfolgt.

Des Weiteren wird vor den Coupled–Cluster–Iterationen noch ein Coulomb–Intermediat berechnet, das zum Aufbau der Beiträge aus der Fock–Matrix notwendig ist und auf Festplatte geschrieben. Dieses Intermediat ist zur Berechnung der  $H'$ – und  $I'$ –Terme aus Tabelle (B.2) und (B.5) notwendig und berechnet sich gemäß

$$I_{\alpha,kl}^{\delta'} = g_{kl}^{\alpha\delta'} - \sum_{\delta} g_{kl}^{\alpha\delta} S_{\delta\delta'}, \quad (6.14)$$

$$S_{\delta\delta'} = \sum_p C_{\delta p} S_{p\delta'}, \quad (6.15)$$

wobei anzumerken ist, dass die Summation zur Berechnung von  $S_{\delta\delta'}$  bei dem ursprünglichen Ansatz 2 nur über die besetzten Molekülorbitale läuft.

Damit sind alle vorab zu erzeugenden Intermediate zur Berechnung der CC2-R12–Grundzustandsvektorfunktion eingeführt. Der Ablauf zur Berechnung von  $\Omega_{\mu_i}$  ist in Abbildung

(C.5) bis (C.7) skizziert. Im Rahmen von Ansatz 2 wird neben der Matrix  $B_{kl,mn}^{(ij)}$ , die im MP2-R12-Schritt auf Festplatte geschrieben und bei Bedarf eingelesen wird, auch die Kopplungsmatrix  $C_{kl,ab}^{(ij)}$  benötigt. Da diese über zwei virtuelle Indices verfügt, wird für sie im Vergleich zur Matrix  $B_{kl,mn}^{(ij)}$  deutlich mehr Speicherplatz (IO  $n^6$  : IO  $n^4V^2$ ) benötigt, weshalb sie im MP2-R12-Schritt nicht abgespeichert wird. Die Matrix  $C_{kl,ab}^{(ij)}$  wird bei Bedarf in jeder Coupled–Cluster–Iteration neu („on the fly“) berechnet und sofort in einem  $\mathcal{O}(n^4V^2)$  Schritt (CPU) mit den R12– oder konventionellen Doubles–Amplituden multipliziert. Diese Vorgehensweise ist in Abhängigkeit der jeweiligen Näherung für  $C_{kl,ab}^{(ij)}$  ausführlich in Abbildung (C.6) dargestellt.

Genau wie bei Ansatz 1 kann auch bei Ansatz 2 das Intermediat  $\bar{V}_{kl}^{ij}$  unter Verwendung von  $V_{kl}^{\mu\tilde{j}}$  aufgebaut werden. Allerdings formuliert sich  $\bar{V}_{kl}^{ij}$  bei Ansatz 2 im Unterschied zu Ansatz 1 gemäß

$$\bar{V}_{kl}^{ij} = \hat{P}_{kl}^{ij} \sum_{\mu} \bar{\Lambda}_{\mu i}^h V_{kl}^{\mu\tilde{j}} - \hat{P}_{kl}^{ij} \sum_{mq'} r_{kl}^{\bar{m}q'} g_{mq'}^{\tilde{j}\tilde{j}} + \hat{P}_{kl}^{ij} \sum_{mn} r_{kl}^{\bar{m}\bar{n}} g_{mn}^{\tilde{j}\tilde{j}} - \sum_{ab} r_{kl}^{ab} \bar{g}_{ab}^{ij}, \quad (6.16)$$

wobei die Coulomb–Integrale  $\bar{g}_{ab}^{ij}$

$$\bar{g}_{ab}^{ij} = \hat{P}_{ab}^{ij} (g_{\tilde{a}\tilde{b}}^{\tilde{i}\tilde{j}} + g_{\tilde{a}\tilde{b}}^{\tilde{j}\tilde{i}}), \quad (6.17)$$

auch im konventionellen CC2–Programm zur Berechnung der Doubles–Beiträge zu  $\rho$  benötigt werden ( ${}^1\rho_{abij}^F$ ) und deshalb bereits zur Verfügung stehen. Analog zu Ansatz 1 wird auch bei Ansatz 2 das Intermediat  $V_{kl}^{\mu\tilde{j}}$

$$V_{kl}^{\mu\tilde{j}} = S_{\mu k} S_{\tilde{j}l} - \sum_{mq'} r_{kl}^{mq'} g_{mq'}^{\mu\tilde{j}} - \sum_{mq'} r_{lk}^{mq'} g_{mq'}^{\tilde{j}\mu} + \sum_{mn} r_{kl}^{mn} g_{mn}^{\mu\tilde{j}} - \sum_{ab} r_{kl}^{ab} g_{ab}^{\mu\tilde{j}}, \quad (6.18)$$

nach Lösung der Coupled–Cluster–Gleichungen generiert und auf Festplatte geschrieben. Der Aufbau erfolgt analog zu dem des Intermediats  $(V^\dagger)_{am}^{kl}$  in Abbildung (C.4) nur mit dem Unterschied, dass an entsprechender Stelle die Molekülkoeffizientenmatrix durch die Transformationsmatrix  $\mathbf{A}^h$  ersetzt wird.

Für die Berechnung von  $(V^\dagger)_{am}^{kl}$  wird analog zu Gleichung (6.10) und (6.11) auch bei Ansatz 2 das Intermediat  $(V^\dagger)_{im}^{kl}$  benötigt, das unter Verwendung von  $(V^\dagger)_{am}^{kl}$  durch Transformation des Atomorbitalindex  $\alpha$  in die Basis der besetzten Molekülorbitale generiert werden kann. Es ist nicht notwendig, die bereits bei Ansatz 1 vorgestellte Struktur des Programms zu ändern, da bei Ansatz 2 lediglich ein anderes  $(V^\dagger)_{am}^{kl}$  Intermediat verwendet wird als bei Ansatz 1.

Damit sind alle notwendigen, vorab zu generierenden Beiträge zur Berechnung der Transformation  $\mathbf{A}\vec{R}$  eingeführt, deren Ablauf schematisch in Abbildung (C.8) illustriert ist. Auch für Ansatz 2 müssen in den Iterationen zur Lösung von  $\mathbf{A}\vec{R}$  keine neuen R12–Integrale über den Atomorbitalauxiliarbasisindex  $\delta'$  berechnet werden. Im Gegensatz zu

Ansatz 1 liegen die maximalen Kosten in Bezug auf den Rechenaufwand für die R12–Beiträge jedoch nicht bei  $\mathcal{O}(n^6)$ , sondern bei  $\mathcal{O}(n^4V^2)$ . Das bedeutet, dass nach Lösung der CC2-R12–Grundzustandsgleichungen die Berechnung des R12–Teils von  $\mathbf{A}\vec{R}$  wesentlich teurer, als bei Ansatz 1 ist.

# 7. Implementierung der CCSD(R12)–Näherung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Beschreibung der Implementierung der R12–Beiträge aus Kapitel 5 im Rahmen von Ansatz 1 für das CCSD(R12)–Modell in den bereits zur Verfügung stehenden Coupled–Cluster–Code [2, 12, 13] des Programm pakets DALTON [126]. Grundlage für die Implementierung der Triples–Beiträge [124] für die Erweiterung des CCSD(R12) auf das CCSD(T)(R12)–Modell war der CC3–Code [14, 15, 130] des Programm pakets DALTON.

## 7.1. Generelle Strategie

Da die Beiträge zum Aufbau der CCSD(R12)–Singles–Grundzustandsvektor funkt ion  $\Omega_{ai}$  identisch mit denen des CC2-R12–Modells sind, wird auf selbige an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, sondern auf Kapitel 6 verwiesen. Genau wie bei dem CC2-R12–Modell wird auch hier die Grundstruktur des Coupled–Cluster–Programms nicht verändert. Die fehlenden R12–Beiträge werden lediglich zu den Beiträgen der CCSD–Doubles–Grundzustandsvektor funktion  $\Omega_{aibj}$ , die in Ref. [12] beschrieben ist, addiert, während die R12–Doubles–Grundzustandsvektor funktion  $\Omega_{kilj}$  des CC2-R12 übernommen wird, und der noch fehlende Beitrag für das CCSD(R12)–Modell aus Gleichung (5.5) hinzu addiert wird.

Bei der Betrachtung der neuen R12–Beiträge für das CCSD(R12)–Modell aus Gleichungen (5.4 – 5.10) wird deutlich, dass diese immer wieder aus einem  $\mathbf{V}$ –Intermediate aufgebaut werden. Im Gegensatz zum CC2-R12–Modell werden hier aber nicht nur  $\mathbf{V}$ –Intermediate mit vier besetzten Molekülorbitalindizes, sondern auch solche mit zwei virtuellen Indices, wie beispielsweise  $(V^\dagger)_{ab}^{kl}$  benötigt. Aus diesem Grund wird vor den Coupled–Cluster–Iterationen ein Intermediate der Form

$$(V^\dagger)_{\alpha\beta}^{kl} = S_{\alpha k} S_{\beta l} - \hat{P}_{\alpha\beta}^{kl} \sum_{\gamma\delta'} r_{\gamma\delta'}^{kl} g_{\alpha\beta}^{\gamma\delta'} + \sum_{\gamma\delta} r_{\gamma\delta}^{kl} g_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} \quad (7.1)$$

generiert und auf Festplatte geschrieben, dessen beide Atomorbitalindizes  $\alpha, \beta$  je nach Bedarf in die Orbitalbasis der besetzten oder virtuellen Molekülorbitale transformiert werden können. Der Rechenaufwand zum Aufbau von  $(V^\dagger)_{\alpha\beta}^{kl}$  skaliert dabei maximal mit  $\mathcal{O}(n^2 N^3 (N + N'))$ , wobei  $n$  für die Anzahl der besetzten Molekülorbitale und  $N$  für die

Größe der Atomorbital– und/oder Auxiliarbasis steht. Auf diese Art und Weise können  $\mathcal{O}(n^2V^2N(N+N'))$  Operationen in den Coupled–Cluster–Iterationen vermieden werden. Des Weiteren bietet es sich an, ausgehend von  $(V^\dagger)_{\alpha\beta}^{kl}$  ebenfalls vor den Coupled–Cluster–Iterationen noch zwei weitere Intermediate  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl}$ , das zum Aufbau der Beiträge aus dem CC2-R12–Teil benötigt wird, und  $V_{kl}^{ab}$ , das nach Gleichung (5.11) identisch mit  $\tilde{V}_{kl}^{ab}$  ist, zu berechnen und auf Festplatte zu schreiben. Die Rechenkosten zum Aufbau dieser Intermediate skalieren mit  $\mathcal{O}(n^3N^2)$  und  $\mathcal{O}(n^2VN(N+V))$ , wobei  $V$  für die Anzahl der virtuellen Molekülorbitale verwendet wird. Vorteilhaft ist, dass dadurch zusätzliche teure Operationen in  $V^2$  während der Coupled–Cluster–Iterationen vermieden werden können.

Durch die Berechnung dieser Intermediate vor den Cluster–Iterationen gestaltet sich die Berechnung der R12–Beiträge zu den Coupled–Cluster–Grundzustandsgleichungen  $\Omega_{ai}$  etwas anders als beim CC2-R12–Modell. Beispielsweise wird  $\tilde{V}_{kl}^{ij}$  direkt durch Transformation von  $V_{kl}^{\alpha\beta}$  in die Basis  $\tilde{\varphi}_i$  gemäß

$$\tilde{V}_{kl}^{ij} = \sum_{\alpha\beta} \Lambda_{\alpha i}^h \Lambda_{\beta j}^h V_{kl}^{\alpha\beta} \quad (7.2)$$

in einer  $\mathcal{O}(n^3N(N+n))$  Operation erzeugt. Auch auf die Berechnung von  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl}$  im MP2-R12–Schritt wird bei der CCSD(R12)–Variante verzichtet, da das Intermediat bereits vorab durch geeignete Transformation ausgehend von  $(V^\dagger)_{\alpha\beta}^{kl}$  erzeugt und abgespeichert wurde. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass ein ähnlicher Aufbau mit einem zentralen  $V_{kl}^{\alpha\beta}$ –Intermediat auch beim CC2-R12–Modell für Ansatz 1 möglich ist. Diese Strategie wurde jedoch im Hinblick auf die höheren Rechenkosten für größere Systeme, wenn  $N^2 \gg n^2 * n_{Iter}$  ist, nicht weiter verfolgt.

## 7.2. Implementierung der R12–Beiträge

In Abbildung (7.1) und (7.2) wird der Ablauf zur Berechnung der CCSD(R12)–Grundzustandsvektorfunktion grob skizziert. Die dabei auftretenden Beiträge zu  $\Omega_{\mu_i}$  finden sich entweder in Ref. [12, 13] oder sind bereits in Kapitel 6 im Rahmen des CC2-R12–Modells besprochen worden. Der R12–Beitrag aus Gleichung (5.4) wird in diesem Schema mit

$$\Omega_{\alpha i \beta j}^{B'} = \sum_{kl} c_{kl}^{ij} (V^\dagger)_{\alpha\beta}^{kl} \quad (7.3)$$

bezeichnet und zunächst nur mit zwei Atomorbitalbasisindizes berechnet. Anschließend wird  $\Omega_{\alpha i \beta j}^{B'}$  analog zum konventionellen CCSD–Beitrag  $\Omega_{\alpha i \beta j}^{BF}$

$$\Omega_{\alpha i \beta j}^{BF} = \Omega_{\alpha\beta,ij}^{BF+} + \Omega_{\alpha\beta,ij}^{BF-}, \quad (7.4)$$

$$\Omega_{\alpha\beta,ij}^{BF\pm} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma \geq \delta} (\Lambda_{\gamma i}^h \Lambda_{\delta j}^h + M_{\gamma,ij}^{\delta\pm}) J_{\alpha\beta,\gamma}^{\delta\pm} \quad (7.5)$$

aus Ref. [12] gepackt, um unproblematisch zu diesem hinzu addiert werden zu können. Für die genaue Definition der Intermediate aus den konventionellen Doubles–Amplituden  $M_{\gamma,\beta}^{\delta\pm}$  und der Coulomb–Integrale  $J_{\alpha\beta,\gamma}^{\delta\pm}$  wird auf Ref. [12] verwiesen. Wichtig ist hier nur, dass für die verschiedenen Indices aus der Atomorbitalbasis die Beziehung  $\alpha \geq \beta$  und  $\gamma \geq \delta$  sowie für die besetzten Molekülorbitalindizes  $i \geq j$  gilt. Im konventionellen Programmteil wird der Beitrag  $\Omega_{\alpha i \beta j}^{BF}$  später gemäß

$$\Omega_{\alpha i \beta j}^{BF} = \sum_{\alpha\beta} (\Omega_{\alpha\beta,ij}^{BF+} + \Omega_{\alpha\beta,ij}^{BF-}) \Lambda_{\alpha a}^p \Lambda_{\beta b}^p \quad (7.6)$$

automatisch in die Basis der virtuellen Molekülorbitale transformiert. Deshalb muss für diesen Beitrag nicht weiter in das bereits bestehende Coupled–Cluster–Programm eingegriffen werden. Weiterhin kann ausgenutzt werden, dass der Beitrag  $\Omega_{\alpha i \beta j}^A$  aus dem konventionellen CCSD–Modell [12] sich gemäß

$$\Omega_{\alpha i \beta j}^A = \sum_{kl} t_{ab}^{kl} \left( \sum_{\alpha\beta} \Lambda_{\alpha k}^p \Lambda_{\beta l}^p \Omega_{\alpha i \beta j}^{BF} \right) \quad (7.7)$$

darstellen lässt. Dadurch kann auf die explizite Behandlung des letzten Beitrags aus Gleichung (5.8) verzichtet werden, da dieser durch die obige Beziehung automatisch im Programm erzeugt wird. Der erste Term aus Gleichung (5.8) muss hingegen gesondert berechnet werden und wird in Analogie zu dem Beitrag aus dem konventionellen CCSD [13] mit  $E_{ij}^{2'}$  bezeichnet. Dieser wird zu dem CCSD–Intermediate  $E_{ij}^2$  addiert und anschließend im bereits bestehenden Programmteil automatisch weiter verarbeitet.

Durch die oben beschriebene Programmstruktur werden in den CCSD(R12)–Iterationen für den R12–Teil entweder Intermediate berechnet, die nur von besetzten Molekülorbitalen abhängen und mit maximal  $\mathcal{O}(n^6)$  skalieren, oder deren maximaler Rechenaufwand nicht teurer als  $\mathcal{O}(n^4 N^2)$  ist. Für eine typische Coupled–Cluster–R12–Rechnung kann man davon ausgehen, dass die Anzahl der Auxiliar–und/oder Orbitalbasisfunktionen wesentlich größer als die der besetzten Molekürorbitale ist  $N >> n$ . Bedenkt man dies und vergleicht das Skalierungsverhalten in jeder CCSD(R12)–Iteration mit dem des konventionellen CCSD, dessen Kosten sich pro Iteration auf  $\mathcal{O}(n^2 N^4)$  und  $\mathcal{O}(n^3 N^3)$  belaufen, so wird klar, dass die zusätzlichen Kosten für die R12–Beiträge vernachlässigbar sind. Eine ähnliche Argumentation ist auch für das vollständige CCSD–R12–Modell [40] möglich, das prinzipiell mehr an Rechenaufwand kostet, als das CCSD(R12)–Modell. Beispielsweise wird in der Implementierung des DIRCC12–OS Programms [131] vor den CCSD–R12–Iterationen ein Intermediate berechnet, das mit  $\mathcal{O}(n^3 N^4)$  skaliert. Noga und Valiron schlugen vor, die Berechnung dieses Intermediats in die CCSD–R12–Iterationen zu integrieren, um das Skalenverhalten auf  $\mathcal{O}(n^3 N^3)$  zu erniedrigen. Damit liegen die Kosten für das CCSD–R12–Modell in der gleichen Größenordnung wie für das konventionelle CCSD–Modell.

Der Vorteil der CCSD(R12)–Näherung im Vergleich zum vollständigen CCSD–R12–Modell liegt einerseits in der Kostensparnis an Rechenzeit und andererseits in der Tatsache, dass weniger problematische Näherungen im Rahmen der Zerlegung der Einheit (RI) unter

Einführung der Auxiliarbasis vorgenommen werden, als beim CCSD-R12–Modell für das mehrfache RI–Näherungen zur Beschreibung eines Beitrags notwendig sind. Damit ist das CCSD(R12) weniger fehleranfällig.

Prinzipiell gilt sowohl für das CCSD(R12)– als auch für das CCSD-R12–Modell, dass die Verwendung einer Auxiliarbasis, die zum einen nicht mit der Orbitalbasis identisch und zum anderen kleiner als die Orbitalbasis gewählt werden kann, in der Lage sein sollte, signifikante Zeiteinsparungen zu ermöglichen. Dafür sind allerdings speziell optimierte Auxiliarbasissätze, wie es sie beispielsweise im Rahmen der RI–Näherung [103, 117, 118] für die Coulomb–Integrale im Programm paket TURBOMOLE [132–136] gibt, notwendig, die derzeit nicht zur Verfügung stehen.

Zur Berechnung der Triples–Beiträge  $\langle \mu_1 | [\hat{\Phi}, \hat{T}_3] | HF \rangle$  und  $\langle \mu_2 | [\hat{\Phi}, \hat{T}_3] | HF \rangle$  aus Gleichung (5.15) für das CCSD(T)(R12)–Modell müssen keine neuen R12–Beiträge berechnet werden. Im Anschluss an eine CCSD(R12)–Rechnung wird mit den daraus optimierten Amplituden noch eine Iteration (T) durchgeführt, in der die Triples–Korrekturen berechnet werden. In dieser letzten Iteration wird die Berechnung der zusätzlichen Beiträge  $\langle \mu_1 | [\hat{H}, \hat{T}_3] | HF \rangle$  und  $\langle \mu_2 | [\hat{H}, \hat{T}_3] | HF \rangle$  zu den CC3–Singles– und Doubles–Gleichungen  $\Omega_{\mu_1}$  und  $\Omega_{\mu_2}$  eingebunden [14, 15, 130], wobei  $\Omega_{\mu_3}$  gleich null ist. Da in der ersten CC3–Iteration die  $\hat{T}_1$ –Amplituden gleich null sind, entsprechen die an dieser Stelle berechneten Beiträge gerade den benötigten (T)–Korrekturen  $\langle \mu_1 | [\hat{\Phi}, \hat{T}_3] | HF \rangle$  und  $\langle \mu_2 | [\hat{\Phi}, \hat{T}_3] | HF \rangle$ . Diese können dann gemäß Gleichung (5.15) weiter verarbeitet werden. Im Prinzip muss zur Berechnung der (T)–Korrekturen zum CCSD(R12)–Modell nur der bereits vorhandene CCSD(T)/CC3–Programmteil [14, 15, 130] ausgehend von einer konvergierten CCSD(R12)–Rechnung entsprechend eingebunden werden.

- Initialisierung von  $\Omega_{ai} = 0$ ,  $\Omega_{aibj} = 0$  und  $\Omega_{kilj} = 0$
- Berechne  $\Omega_{\alpha i \beta j}^{BF} = \Omega_{\alpha \beta, ij}^{BF+} + \Omega_{\alpha \beta, ij}^{BF-}$
- Berechne  $\Omega_{aibj}^C$  und  $\Omega_{aibj}^D$  und aktualisiere  $\Omega_{aibj} = \Omega_{aibj} + \Omega_{aibj}^C + \Omega_{aibj}^D$
- Berechne  $\Omega_{ai}^G$  und  $\Omega_{ai}^H$  und aktualisiere  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai} + \Omega_{ai}^G + \Omega_{ai}^H$
- Berechne  $\Omega_{\alpha i \beta j}^{B'}$ 
  - Lese  $(V^\dagger)_{\alpha \beta}^{kl}$  und R12–Amplituden  $c_{kl}^{ij}$
  - Berechne  $\Omega_{\alpha i \beta j}^{B'} = \sum_{kl} c_{kl}^{ij} (V^\dagger)_{\alpha \beta}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 N^2)$
  - Konstruiere  $\Omega_{\alpha \beta, ij}^{B' \pm} = \Omega_{\alpha i, \beta j}^{B'} \pm \Omega_{\beta i, \alpha j}^{B'}$   
wobei für  $\Omega_{\alpha \beta, ij}^{B' \pm}$   $\alpha \geq \beta$  und  $i \geq j$  und für  $\Omega_{\alpha i, \beta j}^{B'}$   $\alpha i \geq \beta j$  gilt
- Aktualisiere  $\Omega_{\alpha i \beta j}^{BF} = \Omega_{\alpha i \beta j}^{BF} + \Omega_{\alpha \beta, ij}^{B' \pm}$
- Transformiere  $\Omega_{aibj}^{BF} = \sum_{\alpha \beta} \Lambda_{\alpha a}^p \Lambda_{\beta b}^p \Omega_{\alpha i \beta j}^{BF}$
- Berechne  $\Omega_{kilj}^{F'}$ 
  - Lese  $(V^\dagger)_{\alpha \beta}^{kl}$
  - Berechne  $\Omega_{kilj}^{F'} = \tilde{V}_{kl}^{ij} = \sum_{\alpha \beta} \Lambda_{\alpha i}^h \Lambda_{\beta j}^h (V^\dagger)_{\alpha \beta}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 N(N+n))$
- Aktualisiere  $\Omega_{kilj} = \Omega_{kilj} + \Omega_{kilj}^{F'}$
- Lese  $V_{kl}^{ab}$  und aktualisiere  $\Omega_{kilj} = \Omega_{kilj} + \sum_{ab} t_{ab}^{ij} V_{kl}^{ab} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 N^2)$
- Berechne  $\Omega_{kilj}^{E'} = \sum_{mn} B_{kl, mn}^{(ij)} c_{mn}^{ij} \rightarrow \mathcal{O}(n^6)$
- Aktualisiere  $\Omega_{kilj} = \Omega_{kilj} + \Omega_{kilj}^{E'}$

Abbildung 7.1.: Schematische Darstellung der Abfolge der Berechnung der verschiedenen R12–Beiträge zur CCSD(R12)–Grundzustandsvektorfunktion  $\Omega_{\mu_i}$  im Rahmen von Ansatz 1.

- Berechne  $\Omega_{ai}^{G'}$ 
  - Lese  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl}$  und berechne  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl} = \sum_\alpha \Lambda_{\alpha a}^p (V^\dagger)_{\alpha m}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 V N)$
  - Berechne  $\Omega_{ai}^{G'} = \sum_{klm} (2c_{kl}^{im} - c_{kl}^{mi}) (V^\dagger)_{\alpha m}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V)$
- Aktualisiere  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai} + \Omega_{ai}^{G'}$
- Berechne  $\Omega_{ai}^J$  und aktualisiere  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai} + \Omega_{ai}^J$
- Berechne  $\Omega_{aibj}^A = \sum_{kl} t_{ab}^{kl} (\sum_{\alpha\beta} \Lambda_{\alpha k}^p \Lambda_{\beta l}^p \Omega_{\alpha i \beta j}^{BF})$
- Aktualisiere  $\Omega_{aibj} = \Omega_{aibj} + \Omega_{aibj}^A$
- Berechne R12–Beitrag zu  $\Omega_{aibj}^E$ 
  - Lese  $(V^\dagger)_{\alpha l}^{mn}$  und berechne  $(V^\dagger)_{kl}^{mn} = \sum_\alpha \Lambda_{\alpha k}^p (V^\dagger)_{\alpha l}^{mn} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 N)$
  - Berechne  $E_{lj}^{2'} = \sum_{kmn} (2c_{mn}^{kj} - c_{mn}^{jk}) (V^\dagger)_{kl}^{mn} \rightarrow \mathcal{O}(n^5)$
  - Aktualisiere  $E_{lj}^2 = E_{lj}^2 + E_{lj}^{2'}$
- Berechne  $\Omega_{aibj}^E = -\hat{P}_{ab}^{ij} \sum_l t_{ab}^{il} E_{lj}^2$
- Aktualisiere  $\Omega_{aibj} = \Omega_{aibj} + \Omega_{aibj}^E$
- Berechne  $\Omega_{ai}^I$  und aktualisiere  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai} + \Omega_{ai}^I$

Abbildung 7.2.: Fortsetzung von Abbildung (7.1): Schematische Darstellung der Abfolge der Berechnung der verschiedenen R12–Beiträge zur CCSD(R12)–Grundzustandsvektorfunktion  $\Omega_{\mu_i}$  im Rahmen von Ansatz 1.

# 8. Anwendungen des CC2-R12-Modells

In diesem Kapitel werden erste Anwendungen des CC2-R12-Modells vorgestellt und bewertet. Als Testsatz wurden die Atome Be und Ne sowie die Moleküle BH, N<sub>2</sub>, CO und BF verwendet.

## 8.1. Vorgehensweise

Alle CC2-R12-Rechnungen wurden in der in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Standardnäherung B durchgeführt, in der alle Integrale für die Matrizen **B** und **C** berechnet werden. Verwendet wurden das Programm paket DALTON [126] sowie die aug-cc-pVXZ Basissätze von Dunning *et al.* [20, 81, 82] für die jeweilige Orbitalbasis. Da Teststudien gezeigt haben, dass CC2-R12-Rechnungen mit Ansatz 2 gemäß Gleichung (4.4) schneller konvergieren als mit dem ursprünglichen Ansatz 2 nach Gleichung (3.19), wurde für alle CC2-R12-Rechnungen Ansatz 2 gemäß Gleichung (4.4) verwendet. Die Ergebnisse aus beiden Varianten für Ansatz 2 sind dabei identisch. Alle CC2-R12-Rechnungen wurden unter Verwendung der ABS-Näherung durchgeführt. Als Auxiliarbasis wurde die 19s14p8d6f4g3h2i Basis (9s6p4d3f2g für H) aus Ref. [47] verwendet. Des Weiteren wurde für die 1s-Orbitale der untersuchten Moleküle die „frozen core“-Näherung verwendet, während für die Atome Be und Ne die Beiträge aus den Rumpforbitalen voll mit berücksichtigt wurden. An den betrachteten Molekülen wurde keine Strukturoptimierung vorgenommen. Die Rechnungen wurden basierend auf experimentell bestimmten Bindungslängen ( $r_e$  Werte) für BH, CO, N<sub>2</sub> und BF aus Ref. [137] durchgeführt.

Für die Rechnungen am Be Atom wurde eine 20s17p14d11f8g5h Basis sowohl als Orbital- als auch als Auxiliarbasis verwendet. Ausgangspunkt zur Konstruktion dieser Basis war eine unkontrollierte, um zwei diffuse s-Funktionen erweiterte 18s Partridge3 Basis [20], die anschließend durch Hinzufügen von weiteren Polarisationsfunktionen, deren Exponenten  $\eta_l$  über die Formel

$$\eta_l = \eta_s \frac{2l+3}{5} \quad (8.1)$$

generiert wurden, auf eine 20s17p14d11f8g5h Basis erweitert wurde. Der Index  $l$  steht für die Drehimpulsquantenzahl und  $\eta_s$  wird für die Exponenten des zugehörigen Satzes an

diffusesten s-Funktionen verwendet. Für Ne wurden eine 20s14p11d9f7g5h3i Orbital- und eine 32s24p18d15f12g9h6i Auxiliarbasis verwendet, die bereits aus Ref. [44, 47] bekannt sind.

Zur Abschätzung des Basissatzlimits wurde eine Extrapolationstechnik verwendet, die auf der Formel [84]

$$E_\infty = \frac{(X^3 E_X - Y^3 E_Y)}{(X^3 - Y^3)} \quad (8.2)$$

basiert.  $E_X$  und  $E_Y$  sind dabei die Anregungs- oder Grundzustandskorrelationsenergien, die mit den Basissätzen der Kardinalzahl  $X$  und  $Y$  berechnet wurden. Die maximale Drehimpulsquantenzahl  $L_{\max} + 1$  wurde für die Basissätze der Atome Be und Ne als Kardinalzahl verwendet. Gleichung (8.2) hat sich für Grundzustandskorrelationsenergien bewährt [84, 138]. Zur Abschätzung des Basissatzlimits von Anregungsenergien wurde sie bisher noch nicht angewendet. Berücksichtigt man jedoch, dass obige Formel nur dann angewendet werden kann, wenn der Gesamtfehler der Rechnung durch dynamische Korrelation, also Beiträge aus den Doubles-Amplituden dominiert wird, so spricht nichts dagegen, warum sie nicht auch für Einfachanregungsenergien anwendbar sein sollte. Die Formel aus Gleichung (8.2) wird hier eingesetzt, um soweit möglich eine ungefähre Abschätzung des Basissatzlimits für die zu untersuchende CC2-Anregungsenergie zu erhalten. Die Extrapolation wurde mit den Kardinalzahlen  $X = 5$  und  $Y = 6$  durchgeführt, wobei davon ausgegangen wird, dass der Hartree-Fock-Beitrag zur jeweiligen Anregungsenergie in den verwendeten großen Basissätzen bereits konvergiert ist.

## 8.2. Atome

In diesem Abschnitt werden die CC2-R12-Ergebnisse zu Be und Ne vorgestellt und diskutiert. Bei Be wurde der  ${}^1P$  ( $2p \leftarrow 2s$ ) und bei Ne der  ${}^1P$  ( $3s \leftarrow 2p$ ) Übergang untersucht. Alle Ergebnisse, die hier nicht explizit aufgelistet sind, finden sich in Anhang D in den Tabellen (D.1) bis (D.4). Zunächst wird das Basissatzkonvergenzverhalten der CC2-R12-Totalenergien des Grund- und des angeregten Zustandes überprüft. Anschließend wird das Konvergenzverhalten der Anregungsenergien näher untersucht.

**Basissatzkonvergenz der Totalenergien der Grund- und der angeregten  ${}^1P$  Zustände von Be und Ne.** Die berechneten CC2-R12-Grundzustands- sowie die Totalenergien der jeweiligen untersuchten angeregten  ${}^1P$  Zustände für Be und Ne für Ansatz 1 und 2 im Vergleich zum konventionellen CC2-Modell finden sich in Tabelle (D.1) – (D.4). Das Konvergenzverhalten des Grund- und angeregten Zustands für Be und Ne ist in Abbildung (8.1) und (8.2) im Vergleich zum konventionellen CC2 sowie zum abgeschätzten Basissatzlimit, das bis auf Ausnahme des Grundzustands von Be nach Gleichung (8.2) extrapoliert wurde, dargestellt. Die Abschätzung des Basissatzlimits der Grundzustandsenergie für Be nach Formel (8.2) ergab keinen vernünftigen Wert, da selbiges über den

berechneten R12–Grundzustandsenergien lag. Dies war bei keinem der anderen untersuchten Atome und Moleküle der Fall. Grund hierfür könnte beispielsweise sein, dass bei den Rechnungen keine speziell optimierte Basis verwendet wurde, und die h–Funktionen keinen wichtigen Effekt auf die Erfassung der Korrelationsenergie ausüben. Deshalb wurde das Basissatzlimit mit Hilfe der Differenz zwischen der MP2-R12– und CC2-R12–Grundzustandsenergie in der größten verwendeten Basis bestimmt, die zu dem aus der Literatur bekannten MP2–Limit für Be addiert wurde. Da auch in der Literatur die Werte für das MP2–Limit schwanken [139–143], wurde der Wert (-76.358 mE<sub>h</sub>) aus Ref. [144] von Borkowski *et al.* verwendet, der gemäß einer Studie von Dahle *et al.* [145] als der genaueste Wert angesehen werden kann.

Da die CC2-R12–Ergebnisse im Rahmen der Ansätze 1 und 2 für den Grund– und angeregten Zustand von Be fast identisch sind, wird auf die Darstellung der Beiträge von Ansatz 1 in Abbildung (8.1) verzichtet. Die Operatoren  $\hat{w}_{12}$  aus Gleichung (4.4) und (3.18) können, wenn die Orbital– identisch mit der Auxiliarbasis ( $\hat{P}_1 = \hat{P}_{1'}$ ) ist, gemäß

$$1 - \hat{P}_1 \hat{P}_{2'} - \hat{P}_{1'} \hat{P}_2 + \hat{P}_1 \hat{P}_2 = 1 - \hat{P}_1 \hat{P}_2 = 1 - \hat{O}_1 \hat{P}_{2'} - \hat{P}_{1'} \hat{O}_2 + \hat{O}_1 \hat{O}_2 - \hat{V}_1 \hat{V}_2 \quad (8.3)$$

ineinander überführt werden. Deshalb sind beim Beispiel Be prinzipiell die gleichen Ergebnisse von Ansatz 1 und 2 zu erwarten. Dass diese, wie Tabelle (D.1 – D.2) zeigt, nicht völlig identisch sind, liegt an der unterschiedlichen Implementierung der Standardnäherungen für Ansatz 1 und 2.

Für beide Atome konvergieren die CC2-R12–Grundzustandsenergien zum Basissatzlimit. Während die CC2-R12–Grundzustandsenergie des Be sehr schnell konvergiert, wird für den angeregten Zustand eine verlangsamte Konvergenz im Vergleich zum Grundzustand beobachtet. Des Weiteren fällt auf, dass mit den R12–Beiträgen im Vergleich zum konventionellen CC2 für den angeregten Zustand kein deutlich beschleunigtes Konvergenzverhalten zu beobachten ist. Dennoch sind die berechneten CC2-R12–Totalenergien für den angeregten Zustand etwas besser als diejenigen ohne R12–Beiträge. Beim Beispiel Ne hingegen wird eine deutlich beschleunigte Konvergenz der CC2-R12–Energien sowohl für den Grund– als auch für den angeregten Zustand beobachtet. Dabei zeigt Ansatz 2, ähnlich wie bei MP2-R12–Grundzustandsenergien [47], ein besseres Konvergenzverhalten als Ansatz 1.

**Basissatzkonvergenz des  $^1\text{P}$  ( $2\text{p} \leftarrow 2\text{s}$ ) Übergangs von Be.** Die berechneten CC2-R12–Anregungsenergien des  $^1\text{P}$  ( $2\text{p} \leftarrow 2\text{s}$ ) Übergangs von Be sowie CC2–Vergleichswerte finden sich in Tabelle (8.1). Da die CC2-R12–Ergebnisse von Ansatz 1 und Ansatz 2 für dieses Beispiel nahezu identisch sind, wird auf die Angabe der Ergebnisse von Ansatz 1 in dieser Tabelle verzichtet. Für alle untersuchten Basissätze sind die berechneten R12–Anregungsenergien etwas größer als die des konventionellen CC2. Nichtsdestotrotz beobachtet man eine klare Konvergenz der R12–Ergebnisse zum Basissatzlimit. Allerdings ist diese langsamer als beim konventionellen CC2. Dies äußert sich beispielsweise darin, dass die Differenz zwischen dem abgeschätzten Basissatzlimit und dem CC2-R12 in der größten Basis bei 0.021 eV liegt, während selbige Differenz ohne den R12–Ansatz mit 0.01 eV deutlich näher am Limit ist.

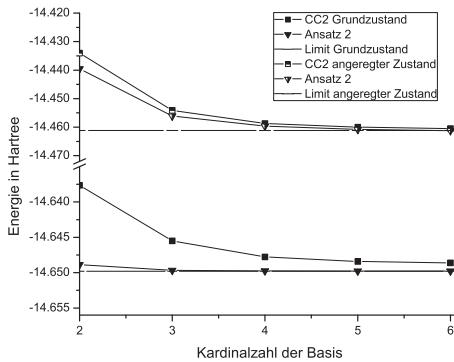


Abbildung 8.1.: Berechnete CC2– und CC2-R12–Energien für den Grund– und angeregten  $^1\text{P}$  Zustand von Be.

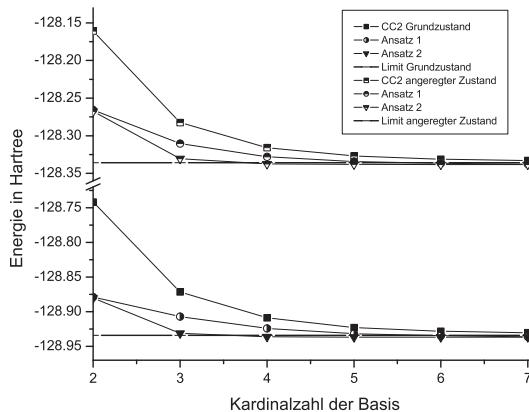


Abbildung 8.2.: Berechnete CC2– und CC2-R12–Energien für den Grund– und angeregten  $^1\text{P}$  Zustand von Ne.

**Basissatzkonvergenz des  $^1\text{P}$  ( $3\text{s} \leftarrow 2\text{p}$ ) Übergangs von Ne.** Die berechneten CC2-R12-Anregungsenergien des  $^1\text{P}$  ( $3\text{s} \leftarrow 2\text{p}$ ) Übergangs von Ne sind in Tabelle (8.2) aufgelistet. In diesem Fall wurde eine sehr große Auxiliarbasis verwendet, um sicherzustellen,

dass Fehler, die auf die Einführung der ABS-Näherung zurück gehen, möglichst klein und damit vernachlässigbar sind. Ähnlich wie beim Beispiel Be sind auch hier alle R12-Anregungsenergien größer als die des konventionellen CC2. Außerdem ist zu beobachten, dass die Anregungsenergien, die mit Ansatz 2 erhalten wurden, immer größer als die von Ansatz 1 sind. Beide Ansätze konvergieren zum gleichen Basissatzlimit, wobei für Ansatz 2 ein schnelleres Konvergenzverhalten als für Ansatz 1 zu beobachten ist. Beispielsweise liegt in der größten Basis die Differenz zwischen der CC2-R12-Anregungsenergie für Ansatz 1 und 2 und des Basissatzlimits bei 0.004 und 0.006 eV, während selbige für das konventionelle CC2-Modell bei 0.022 eV liegt. Dies zeigt zum einen, dass das Basissatzlimit unter Verwendung von R12-Beiträgen für dieses Beispiel so gut wie erreicht ist, und zum anderen, dass der verbleibende Basissatzfehler des konventionellen CC2 in etwa dreimal so groß wie mit R12-Beiträgen ist.

Tabelle 8.1.: Berechnete  $^1P$  ( $2p \leftarrow 2s$ ) Anregungsenergien von Be in eV mit Ansatz 2 in Näherung B. Es wurde eine  $20s17p14d11f8g5h$  Basis als Orbital- und Auxiliarbasis verwendet. Für Ansatz 1 wurden fast identische Ergebnisse erhalten, deshalb ist dieser nicht gesondert aufgelistet.

| Basis               | CC2   | CC2-R12 |
|---------------------|-------|---------|
| sp                  | 5.541 | 5.696   |
| spd                 | 5.207 | 5.267   |
| spdf                | 5.145 | 5.174   |
| spdfg               | 5.126 | 5.143   |
| spdfgh              | 5.119 | 5.130   |
| abgeschätztes Limit | 5.109 |         |

Tabelle 8.2.: Berechnete  $^1P$  ( $3s \leftarrow 2p$ ) Anregungsenergien von Ne mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B in eV. Verwendet wurden eine  $20s14p11d9f7g5h3i$  Orbital- und eine  $32s24p18d15f12g9h6i$  Auxiliarbasis.

| Basis               | CC2    | A1     | A2     |
|---------------------|--------|--------|--------|
| sp                  | 15.808 | 16.683 | 16.673 |
| spd                 | 16.030 | 16.232 | 16.351 |
| spdf                | 16.137 | 16.219 | 16.292 |
| spdfg               | 16.215 | 16.258 | 16.288 |
| spdfgh              | 16.244 | 16.275 | 16.286 |
| spdfghi             | 16.257 | 16.283 | 16.285 |
| abgeschätztes Limit | 16.279 |        |        |

## 8.3. Moleküle

In diesem Abschnitt werden die CC2-R12-Rechnungen an den Molekülen BH, BF, CO und N<sub>2</sub> vorgestellt und diskutiert. Alle Ergebnisse, die hier nicht explizit aufgelistet sind, finden sich in Anhang D.

**Basisatzkonvergenz der B  $^1\Sigma^+$ - und A  $^1\Pi$ -Übergänge von BH.** Bei BH wurde die Basisatzkonvergenz der vertikalen Anregungsenergien der B  $^1\Sigma^+$ - und A  $^1\Pi$ -Übergänge untersucht. Im Gegensatz zu beiden Ansätzen des CC2-R12-Modells beobachtet man für den  $^1\Sigma^+$ -Zustand einen Anstieg der konventionellen CC2-Anregungsenergien mit zunehmender Kardinalzahl der Basis. Wie bereits bei den Atomen beobachtet, sind auch hier die CC2-R12-Werte größer als die des konventionellen CC2. Für den  $^1\Pi$ -Übergang hingegen sinken in allen betrachteten Modellen die berechneten Anregungsenergien mit steigender Kardinalzahl der Basis. Betrachtet man das Basisatzkonvergenzverhalten beider untersuchter Übergänge, so fällt auf, dass die CC2-R12-Anregungsenergien des  $^1\Sigma^+$ -Zustands im Vergleich zum konventionellen CC2 schneller zum Basisatzlimit konvergieren, während die Situation beim  $^1\Pi$ -Übergang gerade umgekehrt ist. Dies wird auch bei Betrachtung der Totalenergien der beiden angeregten Zustände im Vergleich zum Grundzustand, in Abbildung (8.3) und (8.4) dargestellt, beobachtet. Des Weiteren beträgt beim  $^1\Sigma^+$ -Zustand die Differenz des CC2-R12 zum abgeschätzten Basisatzlimit in der größten Basis 0.01 eV. Das erscheint im Vergleich zum Ne, bei dem die Differenz um zwei Größenordnungen kleiner war, recht hoch. Es gilt jedoch zu bedenken, dass das abgeschätzte Limit durchaus inakkurat sein kann. Generell ist bei beiden Übergängen für jede betrachtete Hierarchiestufe der Basis zu beobachten, dass die CC2-R12-Ergebnisse durchgängig größer als die des konventionellen CC2 sind.

Tabelle 8.3.: Berechnete vertikale Anregungsenergien von BH in eV mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Als Auxiliarbasis wurde eine spdfghi Basis verwendet.

| Basis               | B $^1\Sigma^+$ |       |       | A $^1\Pi$ |       |       |
|---------------------|----------------|-------|-------|-----------|-------|-------|
|                     | CC2            | A1    | A2    | CC2       | A1    | A2    |
| aug-cc-pVDZ         | 6.393          | 6.494 | 6.505 | 2.866     | 2.985 | 3.033 |
| aug-cc-pVTZ         | 6.444          | 6.491 | 6.490 | 2.834     | 2.888 | 2.899 |
| aug-cc-pVQZ         | 6.465          | 6.491 | 6.492 | 2.823     | 2.852 | 2.856 |
| aug-cc-pV5Z         | 6.469          | 6.486 | 6.486 | 2.819     | 2.838 | 2.839 |
| aug-cc-pV6Z         | 6.472          | 6.486 | 6.483 | 2.817     | 2.834 | 2.831 |
| abgeschätztes Limit | 6.476          |       |       | 2.814     |       |       |

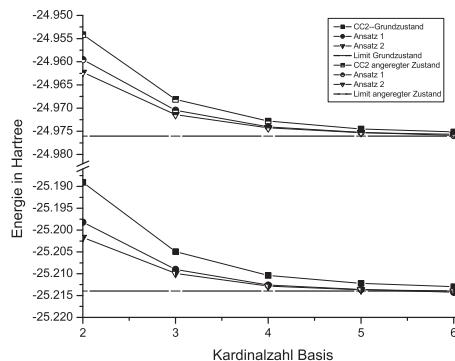


Abbildung 8.3.: Berechnete CC2– und CC2-R12–Energien für den Grund– und angeregten  $\text{B } 1\Sigma^+$ –Zustand von BH.

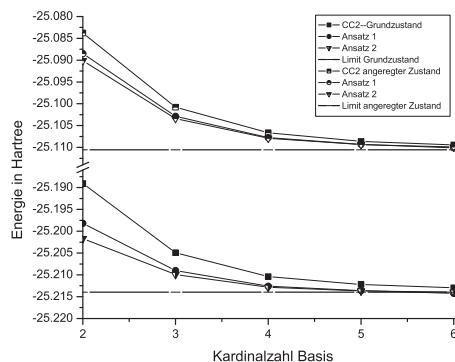


Abbildung 8.4.: Berechnete CC2– und CC2-R12–Energien für den Grund– und angeregten  $\text{A } 1\Pi$ –Zustand von BH.

**Basissatzkonvergenz der  $B^1\Sigma^+$ ,  $C^1\Sigma^+$  und  $A^1\Pi$ -Übergänge von BF.** Die Ergebnisse der CC2-R12-Studie der Anregungsenergien der Übergänge  $B^1\Sigma^+$ ,  $C^1\Sigma^+$  und  $A^1\Pi$  von BF finden sich in Tabelle (D.20), während die Totalenergien in Tabelle (D.8) bis (D.11) aufgelistet und in Abbildung (D.1) bis (D.3) illustriert sind. Ähnlich wie bei BH liegen auch bei BF die CC2-R12-Anregungsenergien der Ansätze 1 und 2 sehr nah beieinander, wobei die Ergebnisse von Ansatz 2 wieder etwas größer als die von Ansatz 1 sind. Während beim  $^1\Pi$ -Übergang die Ergebnisse des konventionellen CC2-Modells kontinuierlich mit steigender Kardinalzahl der Basis absinken, sieht die Situation bei den beiden  $^1\Sigma^+$ -Übergängen etwas anders aus. Hier ist das Konvergenzverhalten des CC2 weniger gleichmäßig, weshalb das jeweils zugehörige Basissatzlimit höchstwahrscheinlich nicht als glaubwürdig angesehen werden kann und deshalb in Tabelle (D.20) auch nicht angegeben wird. Insgesamt konvergieren die berechneten R12-Anregungsenergien langsamer als die des konventionellen CC2. Betrachtet man hingegen das Basissatzkonvergenzverhalten der Grundzustandsenergien im Vergleich zu den Totalenergien des jeweiligen angeregten Zustands, so ist für jeden untersuchten Zustand ein klares Konvergenzverhalten zum abgeschätzten Basissatzlimit zu beobachten, wobei Ansatz 2 etwas schneller als Ansatz 1 konvergiert.

**Basissatzkonvergenz der  $B^1\Sigma^+$ ,  $C^1\Sigma^+$  und  $A^1\Pi$ -Übergänge von CO.** Die CC2-R12-Anregungsenergien zu den Zuständen  $B^1\Sigma^+$ ,  $C^1\Sigma^+$  und  $A^1\Pi$  finden sich in Tabelle (D.21). Die Totalenergien der untersuchten Zustände sowie die berechneten Grundzustandsenergien sind in Tabelle (D.12) bis (D.15) aufgelistet und in Abbildung (D.4) bis (D.6) dargestellt. Genau wie bei den bisher betrachteten Molekülen ist auch in diesem Fall bei der Untersuchung der Totalenergien des Grund- im Vergleich zum angeregten Zustand kein neuer Trend zu erkennen. Jeder betrachtete Zustand konvergiert jeweils zum abgeschätzten Basissatzlimit und die Basissatzkonvergenz der angeregten Zustände ist etwas langsamer als die des Grundzustands. Die konventionellen CC2-Anregungsenergien sinken beginnend mit einer triple- $\zeta$ -Basis für alle untersuchten Übergänge, während die R12-Ergebnisse beginnend mit dem double- $\zeta$ -Basissatz monoton fallen. Die Abweichungen der Ergebnisse in der größten Basis im Vergleich zum abgeschätzten Basissatzlimit betragen für die Übergänge  $B^1\Sigma^+$ ,  $C^1\Sigma^+$  und  $A^1\Pi$  0.08 eV, 0.05 eV und 0.01 eV, während selbige für das konventionelle CC2 nur bei 0.06 eV, 0.03 eV und 0.003 eV liegen. Die im Vergleich zu den bereits untersuchten Molekülen recht großen Abweichungen des CC2-R12 für die  $^1\Sigma^+$ -Übergänge treten auch beim konventionellen CC2 auf. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass die insgesamt langsamere Konvergenz dieser Zustände auf deren partiellen Rydberg-Charakter zurückzuführen ist.

**Basissatzkonvergenz der  $a' ^1\Sigma_u^-$ ,  $a ^1\Pi_g-$  und  $w ^1\Delta_u$ -Übergänge von  $N_2$ .** Die Ergebnisse der CC2-R12-Basissatzstudie zu den Anregungsenergien von  $N_2$  finden sich in Tabelle (D.22). Die zugehörigen Totalenergien sind in Tabelle (D.16) bis (D.19) aufgelistet und in Abbildung (D.7) bis (D.9) illustriert. In diesem Fall konvergieren die konventionellen CC2-Anregungsenergien für alle untersuchten Übergänge sehr schnell und es treten keine Fluktuationen auf. Die Differenz der CC2-Resultate in der hextuple- $\zeta$ -Basis zum abgeschätzten Basissatzlimit ist mit maximal 0.001 eV sehr klein, weshalb das

abgeschätzte Basissatzlimit als glaubwürdig angesehen werden kann. Insgesamt werden für die CC2-Ergebnisse mit R12-Beiträgen dieselben Trends wie bei den anderen untersuchten Molekülen beobachtet. Beide Ansätze führen zu sehr ähnlichen Resultaten, wobei die mit Ansatz 2 berechneten Anregungsenergien immer etwas größer als die mit Ansatz 1 erhaltenen sind. In Bezug auf die Konvergenz der CC2-R12-Anregungsenergien zum Basissatzlimit wird auch in diesem Beispiel ein langsameres Konvergenzverhalten als das des konventionellen CC2 beobachtet. In der größten Basis liegen die Abweichungen des CC2-R12 zum abgeschätzten Basissatzlimit noch immer zwischen 0.01 und 0.02 eV. Im Vergleich zu den konventionellen CC2-Ergebnissen bedeutet dies, dass das CC2-R12 in einer hextuple- $\zeta$ -Basis noch nicht konvergiert ist. Betrachtet man hingegen die Totalenergien der angeregten Zustände im Vergleich zum Grundzustand, so beobachtet man analog zu den anderen Molekülen für jeden untersuchten Zustand eine Konvergenz zum Basisatzlimit, wobei das CC2-R12 schneller als das konventionelle CC2 konvergiert. Erneut wird auch in diesem Beispiel eine im Vergleich zum Grundzustand verlangsame Konvergenz der angeregten Zustände beobachtet, wobei genau wie beim Grundzustand Ansatz 2 etwas schneller als Ansatz 1 konvergiert.

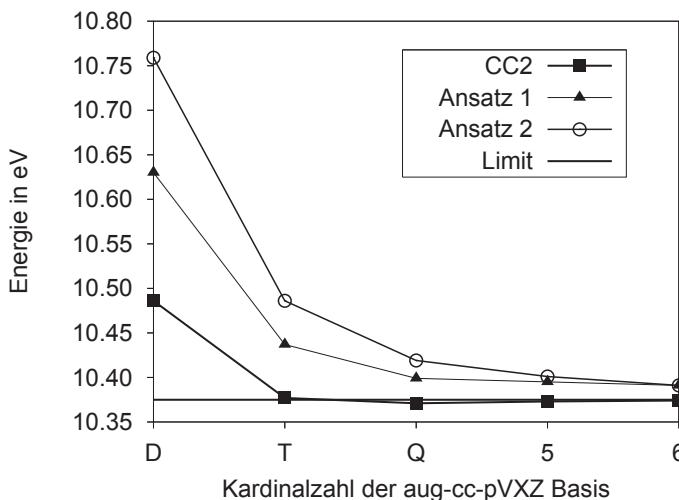


Abbildung 8.5.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den  $a' \rightarrow \Sigma_u^-$ -Übergang von  $N_2$  in eV.

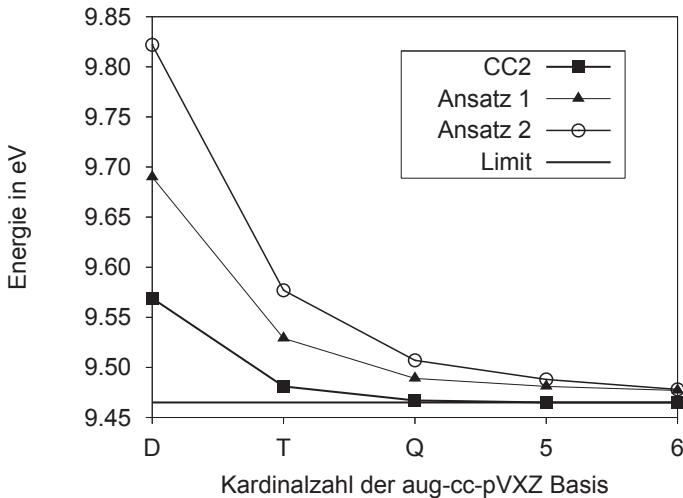


Abbildung 8.6.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den  $a^1\Pi_g$ -Übergang von  $\text{N}_2$  in eV.

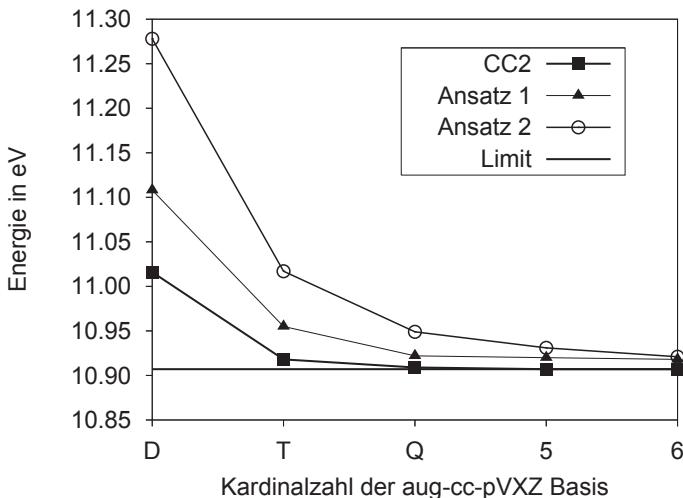


Abbildung 8.7.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den  $w^1\Delta_u$ -Übergang von  $\text{N}_2$  in eV.

Insgesamt wird bei den untersuchten Atomen und Molekülen mit Ausnahme von Ne wider erwarten ein langsameres Konvergenzverhalten der R12-Anregungsenergien im Vergleich zum konventionellen CC2 beobachtet. Betrachtet man hingegen die Totalenergien sowohl für den Grund- als auch für den jeweiligen angeregten Zustand, so konvergieren die R12-Totalenergien etwas schneller zum abgeschätzten Basissatzlimit als die Energien ohne R12-Beiträge. Dabei gilt, dass die R12-Totalenergien für Ansatz 2 ein schnelleres Konvergenzverhalten als die von Ansatz 1 aufweisen. Im Folgenden Abschnitt wird deshalb mittels einer Analyse versucht, die Ursache des verlangsamten Konvergenzverhaltens der CC2-R12-Anregungsenergien zu finden. Dies ist zum Verständnis dieser Problematik notwendig und sollte hilfreich sein, potentielle Lösungswege zur Konvergenzbeschleunigung von R12-Anregungsenergien aufzuzeigen.

## 8.4. Analyse der R12–Beiträge zu den berechneten Anregungsenergien

Der R12–Ansatz ist bekannt für seine Verbesserung des Konvergenzverhaltens von Grundzustandsenergien zum Basissatzlimit, wenn die dominante Fehlerquelle auf dynamische Korrelation zurückzuführen ist. Inwieweit sich die Verwendung des R12–Ansatzes auf die Berechnung von Anregungsenergien auswirkt, ist jedoch bisher noch nicht untersucht worden. Ziel dieses Abschnitts ist das unerwartet langsame Konvergenzverhalten des CC2-R12 für Anregungsenergien zu verstehen. Dafür ist eine detaillierte Untersuchung der Korrelationsbeiträge zu letzteren notwendig.

Die Einteilung dieser Korrelationsbeiträge in einen korrelierten und einen unkorrelierten Anteil ist allerdings schwierig, da es im Gegensatz zum Grundzustand für den angeregten Zustand kein umumstrittenes nicht–korreliertes Referenzmodell wie beispielsweise das Hartree–Fock–Modell gibt. Außerdem kann sich aufgrund der Berücksichtigung der dynamischen Korrelation der Charakter der Wellenfunktion, also der wichtigsten Slater–Determinanten, deutlich ändern.

Für die Analyse der Beiträge zu den CC2-R12–Anregungsenergien wird folgende Zerlegung vorgenommen, die sich an der Struktur der Jacobi–Matrix aus Gleichung (4.39) orientiert. Sowohl für das CC2– als auch für das CCSD–Modell kann die Anregungsenergie  $\omega$  als

$$\omega = \frac{1}{\vec{R}^\dagger \mathbf{S} \vec{R}} \left( \vec{R}_1^\dagger \mathbf{A}_{11} \vec{R}_1 + \vec{R}_1^\dagger \mathbf{A}_{12} \vec{R}_2 + \vec{R}_2^\dagger \mathbf{A}_{21} \vec{R}_1 + \vec{R}_2^\dagger \mathbf{A}_{22} \vec{R}_2 \right) \quad (8.4)$$

dargestellt werden. Der Einfachheit halber ist in Gleichung (8.4) keine Unterteilung in konventionelle Doubles– und R12–Doubles–Beiträge vorgenommen worden. Der Nenner  $\vec{R}^\dagger \mathbf{S} \vec{R}$  ist im Prinzip nur eine Normierungskonstante und kann bei entsprechender Normierung der Versuchsvektoren  $\vec{R}$  gleich 1 gesetzt werden. Deshalb wird er im Folgenden auch nicht weiter berücksichtigt. Bei den in dieser Studie untersuchten einfachanregungsdominierten Übergängen gilt für die entsprechenden Singles– und Doubles–Anteile des Versuchsvektors  $||\vec{R}_2|| \ll ||\vec{R}_1||$ . Dies hat zur Folge, dass sich die letzten beiden Terme aus Gleichung (8.4) nahezu gegenseitig aufheben, da näherungsweise

$$\vec{R}_2^\dagger (\mathbf{A}_{21} \vec{R}_1 + \mathbf{A}_{22} \vec{R}_2) = \omega \vec{R}_2^\dagger \mathbf{S}_{22} \vec{R}_2 = \mathcal{O}(||\vec{R}_2||^2) \approx 0 \quad (8.5)$$

gilt. Es ist also ausreichend, sich bei der Untersuchung der Beiträge zu den CC2-R12–Anregungsenergien auf die ersten beiden Terme aus Gleichung (8.4) zu beschränken, da diese als die dominanten Beiträge angesehen werden können.

Unter Einführung der Kurzschreibweise  $\langle R_i \rangle = \sum_{\mu_i} \langle \mu_i |$  (mit  $i = 1, 2$ ) kann der erste Term aus Gleichung (8.4) in zwei Beiträge aufgeteilt werden. Der erste Beitrag ist das Matrixelement  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{R}_1] | \text{HF} \rangle$  und wird im Folgenden als „singles only“–Term bezeichnet, da er nur von Einfachanregungsbeiträgen dominiert ist. Der zweite Beitrag hingegen ist das

Matrixelement  $\langle R_1 | [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]]|HF\rangle$  und beschreibt den Effekt der dynamischen Korrelation des Grundzustands auf die Anregungsenergie und ist im Allgemeinen positiv. Der zweite Term aus Gleichung (8.4) kann als  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{R}_2]|HF\rangle$  dargestellt werden und ist im Allgemeinen negativ. Er beschreibt einen Beitrag aus den Differenz-Korrelationseffekten zwischen dem Grund und angeregten Zustand. Dieser Term ist normalerweise von der gleichen Größenordnung wie  $\langle R_1 | [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]]|HF\rangle$ . Das ist der Grund, weshalb die Endresultate sehr empfindlich auf die Balance zwischen diesen beiden Termen reagieren. Dies kann in dem Sinne interpretiert werden, dass die Ausgewogenheit zwischen den dynamischen Korrelationsbeiträgen zur Wellenfunktion des Grund- und des angeregten Zustands entscheidend für das generelle Zustandekommen von CC2- oder CCSD-Anregungsenergien ist. In der Coupled-Cluster-R12-Theorie kommen zu den oben vorgestellten Beiträgen noch die R12-Beiträge zu den konventionellen Doubles-Beiträgen der Amplituden und Versuchsvektoren gemäß  $\langle R_1 | [[\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_2], \hat{R}_1]]|HF\rangle$  und  $\langle R_1 | [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_2 + \hat{R}_2]|HF\rangle$  hinzu.

**Analyse des  $^1P$  ( $2s \leftarrow 2p$ ) Übergangs von Be.** Die explizite Aufschlüsselung der CC2-R12-Beiträge zum  $^1P$  ( $2s \leftarrow 2p$ ) Übergang von Be findet sich im Vergleich zum konventionellen CC2-Modell in Tabelle (D.23) und (D.36). Wie erwartet konvergiert der „singles only“-Term  $\langle R_1 | [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_1]|HF\rangle$  sowohl für das CC2-R12 als auch für das konventionelle CC2 in etwa gleich schnell. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da in diesem Beitrag noch keine R12-abhängigen Terme ( $\hat{T}_2$ ,  $\hat{R}_2$ ) explizit auftreten. Die Beiträge, die aus der dynamischen Korrelation im Grundzustand resultieren, liegen je nach verwendeter Basis zwischen 0.7 eV und 0.9 eV und sind, wie Abbildung (8.8) illustriert, für das CC2-R12-Modell praktisch in der kleinsten Basis (sp) bereits konvergiert, während das Konvergenzverhalten des konventionellen CC2 deutlich langsamer verläuft. Betrachtet man hingegen den Beitrag, der aus dem Doppelanregungsanteil des Eigenvektors resultiert, so fällt auf, dass die R12-Ergebnisse praktisch identisch mit denen des konventionellen CC2 sind und die Konvergenz im Vergleich zu den anderen untersuchten Beiträgen hier am langsamsten verläuft. Nach Untersuchung der in Tabelle (D.36) aufgelisteten R12- und konventionellen Beiträge aus dem Matrixelement  $\langle R_1 | [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_2 + \hat{R}_2]|HF\rangle$  wird schnell deutlich, dass die Gesamtbeiträge des CC2 und CC2-R12 deshalb fast identisch sind, weil die entsprechenden R12-Einzelbeiträge gleich null sind. Dies kann für den untersuchten  $^1P$  ( $2s \leftarrow 2p$ ) Übergang folgendermaßen erklärt werden. Die R12-Paarfunktionen werden so konstruiert, dass alle Paarprodukte besetzter Orbitale mit dem Korrelationsfaktor  $\hat{w}_{12}$  multipliziert werden. Für den Grundzustand hat Be allerdings die Konfiguration  $1s^2 2s^2$ . Es gibt also für diesen Fall keine Möglichkeit, Paarfunktionen oder R12-Doppelanregungen mit einer entsprechenden Symmetrie zu erzeugen, so dass sie zum Übergang  $^1P$  ( $2s \leftarrow 2p$ ) beitragen könnten. Das bedeutet, dass die konventionellen CC2-Anregungsenergien aus Tabelle (8.1) nur aufgrund einer zufälligen Fehlerkompensation der Korrelationsbeiträge aus  $\langle R_1 | [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]]|HF\rangle$  und  $\langle R_1 | [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_2]|HF\rangle$  schneller zum abgeschätzten Basissatzlimit konvergieren.

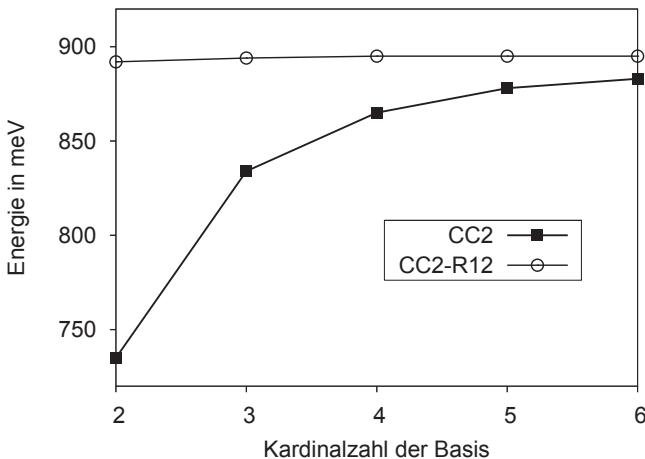


Abbildung 8.8.: Berechnete CC2- und CC2-R12 Beiträge aus  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}], \hat{R}_1] | HF \rangle$  für den  ${}^1P$  ( $2s \leftarrow 2p$ ) Übergang von Be.

**Analyse des  ${}^1P$  ( $3s \leftarrow 2p$ ) Übergangs von Ne.** Die Aufschlüsselung der einzelnen Beiträge der untersuchten Anregungsenergien für Ne ist in Tabelle (D.24) und (D.37) aufgelistet. Da die R12-Anregungsenergien für dieses Beispiel wie erwartet konvergieren, sind die Daten der Analyse gewissermaßen eine Überprüfung, ob das beobachtete schnellere Konvergenzverhalten in der Tat auf den R12-Ansatz zurückzuführen ist, oder ob auch hier ähnlich wie für das konventionelle CC2 beim Beispiel Be eine zufällig gute Fehlerkompensation vorliegt. Es wird schnell klar, dass im Fall Ne keine Fehlerkompensation vorliegt, sondern dass die R12-Beiträge aus allen Matrixelementen für beide R12-Ansätze zu den CC2-Ergebnissen in der größten Basis konvergieren. Besonders die Beiträge aus  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}_{2'}] | HF \rangle$  sind zum Teil identisch mit denen aus dem konventionellen CC2. Dies liegt daran, dass die R12-Beiträge zu diesem Matrixelement sehr klein sind und schnell gegen null konvergieren, wie Tabelle (D.37) zeigt. Betrachtet man hingegen die Beiträge aus dem Beitrag der Korrelation aus dem Grundzustand  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}], \hat{R}_1] | HF \rangle$  in Abbildung (8.9), so wird deutlich, dass Ansatz 2 schneller als Ansatz 1 und Ansatz 1 schneller als das konventionelle CC2 konvergiert. Hier sind also die R12-Effekte groß.

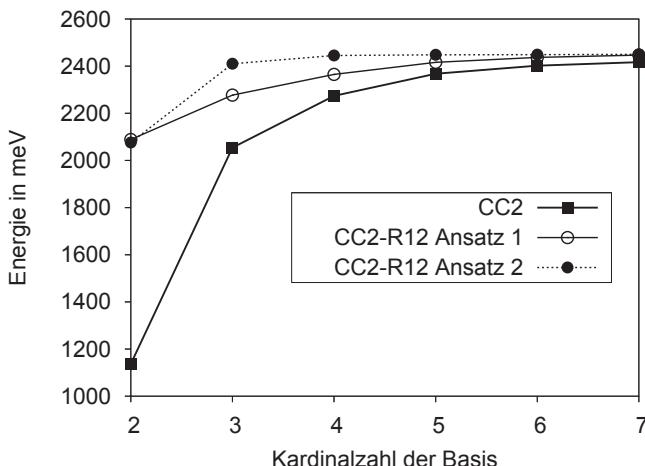


Abbildung 8.9.: Berechnete CC2– und CC2-R12 Beiträge aus  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1] | HF \rangle$  für den  ${}^1P$  ( $3s \leftarrow 2p$ ) Übergang von Ne.

**Analyse der  $B\ {}^1\Sigma^+$ – und  $A\ {}^1\Pi$ –Übergänge von BH.** Die einzelnen Beiträge für die Analyse der Anregungsenergien von BH sind in Tabelle (D.25) und (D.26) angegeben. Die explizite Aufschlüsselung der R12–Doubles–Beiträge aus den Matrixelementen  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1] | HF \rangle$  und  $\langle R_1 | [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_2 + \hat{R}'_2] | HF \rangle$  findet sich in Tabelle (D.38) und (D.39). Betrachtet man den  $B\ {}^1\Sigma^+$ –Übergang, so fällt auf, dass die Korrelationsbeiträge, die aus dem Doubles–Anteil des Eigenvektors resultieren, mit und ohne R12–Ansatz sehr schnell konvergieren. Die Gesamtkonvergenz der Anregungsenergien wird also durch den Basissatzfehler, der aus dem „singles only“–Beitrag resultiert, sowie den Korrelationsbeitrag aus den Grundzustandsclusteramplituden  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1] | HF \rangle$  dominiert. Da der Basissatzfehler des konventionellen CC2 im „singles only“–Beitrag in etwa genau so groß wie beim  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1] | HF \rangle$ –Term ist, kann das extrapolierte Basissatzlimit nach Formel (8.2) in Frage gestellt werden. Das Basissatzlimit aus Tabelle (8.3) ist vermutlich ungenau. Nichtsdestotrotz wird jeweils für die einzelnen Teilbeiträge der untersuchten Matrixelemente ein verbessertes Konvergenzverhalten der R12–Beiträge im Vergleich zum konventionellen CC2 beobachtet.

Für den  $A\ {}^1\Pi$ –Übergang wird hingegen eine ähnliche Situation wie für den  ${}^1P$  ( $2s \leftarrow 2p$ ) Übergang von Be beobachtet. Zum einen konvergiert der „singles only“–Term mit und ohne R12–Ansatz sehr schnell und zum anderen sind auch in diesem Fall die R12–Beiträge aus dem Doppelanregungsteil des Eigenvektors  $\langle R_1 | [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}'_2] | HF \rangle$  gleich null, welches eine nahezu komplett gegenseitige Auslöschung der beiden Korrelationsbeiträge zur Konsequenz hat. Dies kann in Analogie zum Beispiel Be erklärt werden. Beim BH liegt eine

Grundzustandskonfiguration der Art ( $1\sigma^2 1\sigma^* 2\sigma^2$ ) vor, bei der nur  $\sigma$ -Molekülorbitale besetzt sind. Ähnlich wie beim Be ist es ausgehend von dieser Grundzustandskonfiguration nicht möglich, solche Paarfunktionen oder R12-Doppelanregungen zu generieren, die die notwendige Symmetrie besitzen, um für den A  $^1\Pi$  Übergang ( $\sigma \leftarrow \pi$ ) einen Beitrag liefern zu können. Dies liegt daran, dass die Bildung von R12-Paarfunktionen und R12-Doppelanregungen aus Paarprodukten von besetzten Molekülorbitalfunktionen erfolgt. Des Weiteren wird erneut nur beim Beitrag aus der dynamischen Korrelation des Grundzustands eine Beschleunigung der Konvergenz durch den R12-Ansatz beobachtet. Das bedeutet, dass dieser positive Beitrag aus den Grundzustandsamplituden mit erheblich größerer Genauigkeit behandelt wird als der negative Beitrag aus den Doubles-Beiträgen des angeregten Zustands, der in diesem Fall sogar komplett wegfällt, da er gleich null ist. Dies hat zur Folge, dass in den kleineren Basissätzen die CC2-R12-Anregungsenergien überschätzt werden.

**Analyse der B  $^1\Sigma^+$ –, C  $^1\Sigma^+$ – und A  $^1\Pi$ –Übergänge von BF.** Die Beiträge zur Analyse der CC2-R12-Anregungsenergien von BF sind in Tabelle (D.27) bis (D.29) und in Tabelle (D.40) bis (D.42) angegeben. Bei beiden  $^1\Sigma^+$ –Übergängen wird erneut ein verbessertes Konvergenzverhalten der Beiträge aus den Grundzustandsamplituden durch den R12-Ansatz beobachtet, während die R12-Effekte auf die Korrelationsbeiträge, die aus dem Doppelanregungsanteil des Eigenvektors resultieren, wieder sehr klein sind. Ähnlich wie beim Beispiel BH wird auch bei BF die Gesamtkonvergenz der Anregungsenergien durch den Basissatzfehler, der aus dem „singles only“-Term resultiert, sowie dem Korrelationsbeitrag aus den Grundzustandsamplituden bestimmt. Besonders beim C  $^1\Sigma^+$ –Übergang fällt auf, dass der Basissatzfehler des konventionellen CC2 im „singles only“-Term in etwa genau so groß wie beim  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1] | HF \rangle$ -Term ist. Dies bestätigt, dass eine Abschätzung des Basissatzlimits nach Formel (8.2) für die untersuchten  $^1\Sigma^+$ –Übergänge, wie bereits in Abschnitt (8.3) angemerkt, nicht sinnvoll ist.

Für den untersuchten A  $^1\Pi$ –Übergang hingegen konvergieren die „singles only“-Beiträge mit und ohne R12-Ansatz sehr schnell. Wieder wird ein deutlich verbessertes Konvergenzverhalten durch den R12-Ansatz bei dem Korrelationsbeitrag beobachtet, der aus den Grundzustandsamplituden resultiert. Keine Verbesserung des Konvergenzverhaltens ist hingegen bei den Beiträgen aus dem Matrixelement  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}_{2'}] | HF \rangle$  zu finden, obwohl die zugehörigen reinen R12-Beiträge im Gegensatz zu BH nun ungleich null sind. Nichtsdestotrotz sind die Beiträge aus  $\langle R_1 | [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_{2'}] | HF \rangle$  klein, und die Korrelationsbeiträge aus den Grundzustandsamplituden, die sehr gut erfasst werden, sowie aus dem Doppelanregungsanteil des Eigenvektors kompensieren sich für kleine Basissätze nahezu. Deshalb sind die berechneten R12-Anregungsenergien größer als die des konventionellen CC2.

**Analyse der B  $^1\Sigma^+$ –, C  $^1\Sigma^+$ – und A  $^1\Pi$ –Übergänge von CO.** Die einzelnen Beiträge zur Analyse der hier betrachteten Anregungsenergien von CO sind in Tabelle (D.30) bis (D.32) sowie in Tabelle (D.43) bis (D.45) angegeben. Für die beiden  $^1\Sigma^+$ –Übergänge des CO werden ähnliche Trends wie bei den bisher untersuchten Übergängen der anderen Moleküle gefunden. Wieder sind die R12-Beiträge aus dem Matrixelement

$\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}_2'] | HF \rangle$  klein, und es kann hierfür kein verbessertes Konvergenzverhalten mit dem R12-Ansatz im Vergleich zu den Beiträgen aus dem konventionellen CC2 beobachtet werden. Eine Konvergenzbeschleunigung durch den R12-Ansatz kann nur bei den Korrelationsbeiträgen, die aus den Grundzustandsamplituden resultieren, gefunden werden. Die Gesamtkonvergenz der R12-Anregungsenergien wird erneut aus dem Basissatzfehler, der im wesentlichen aus dem „singles only“-Term resultiert, und dem Korrelationsbeitrag aus dem Grundzustand dominiert. Besonders beim  $B^1\Sigma^+$ -Übergang wird deutlich, dass der Basissatzfehler des konventionellen CC2 im „singles only“-Term sehr groß ist, weshalb das abgeschätzte Basissatzlimit aus Tabelle (D.21) vermutlich nicht vertrauenswürdig ist.

Beim  $A^1\Pi$ -Übergang liegt erneut die Situation vor, dass die „singles only“-Beiträge mit und ohne R12-Ansatz sehr schnell konvergieren, während kein R12-Konvergenzbeschleunigungseffekt bei den Korrelationsbeiträgen zu finden ist, der aus dem Doppelanregungsanteil des Eigenvektors resultiert. Wieder kann nur bei den Korrelationsbeiträgen aus den Grundzustandsamplituden eine R12-Konvergenzbeschleunigung für beide verwendeten Ansätze beobachtet werden.

**Analyse der  $a^1\Sigma_u^-$ ,  $a^1\Pi_g$ - und  $w^1\Delta_u$ -Übergänge von  $N_2$ .** Die einzelnen Beiträge zur Analyse der hier betrachteten Übergänge von  $N_2$  sind in Tabelle (D.33) bis (D.35) zu finden. Die explizite Aufschlüsselung der einzelnen Beiträge in ihre R12-Anteile findet sich in Tabelle (D.46) bis (D.48). Für alle betrachteten Übergänge konvergiert der „singles only“-Teil mit und ohne R12-Beiträge sehr schnell. Auch kann bei allen drei Übergängen für die Korrelationsbeiträge aus  $\langle R_1 | [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}_2'] | HF \rangle$  keine verbesserte Konvergenz im Rahmen der verwendeten R12-Ansätze beobachtet werden, während selbige wie bei den anderen Molekülen im  $\langle R_1 | [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1] | HF \rangle$ -Term zu einer deutlichen Verbesserung führen. Fazit ist, dass auch bei den Übergängen von  $N_2$  im Vergleich zu den anderen untersuchten Molekülen durch die Analyse die bisher beobachteten Trends bestätigt werden können.

## 8.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden erste Ergebnisse zur Berechnung von CC2-R12-Grundzustands- und Anregungsenergien am Testsatz Be, Ne, BH, BF, CO und  $N_2$  vorgestellt und diskutiert. In allen untersuchten Fällen kann bei den verwendeten linearen R12-Ansätzen im Vergleich zum konventionellen CC2 eine Beschleunigung der Konvergenz zum Basissatzlimit der berechneten Grundzustands- und Totalenergien für die angeregten Zustände beobachtet werden. Wie erwartet ist das Konvergenzverhalten im Rahmen von Ansatz 2 etwas schneller als bei Ansatz 1.

Bei den betrachteten CC2-R12-Anregungsenergien, die sich als Differenz der Totalenergien des Grund- und angeregten Zustands zusammensetzen, kann hingegen bei allen un-

tersuchten Beispielen kein verbessertes Konvergenzverhalten aufgrund des R12-Ansatzes festgestellt werden. Die untersuchten R12-Anregungsenergien weisen im Vergleich zum konventionellen CC2-Modell sogar eine verlangsamte Konvergenz zum Basissatzlimit auf. Eine Ausnahme diesbezüglich bildet nur Ne. Des Weiteren fällt besonders bei kleinen Basissätzen auf, dass die berechneten R12-Anregungsenergien für beide R12-Ansätze größer als die Anregungsenergien sind, die mit dem konventionellen CC2-Modell, also ohne zusätzliche R12-Paarfunktionen und R12-Doppelanregungen, berechnet wurden. Die Ergebnisse, die im Rahmen von Ansatz 2 berechnet wurden, sind dabei meist größer als die von Ansatz 1.

Um dieses unerwartet langsame Konvergenzverhalten der CC2-R12-Anregungsenergien besser verstehen zu können, wurde eine Analyse der verschiedenen Beiträge zu den R12-Anregungsenergien im Vergleich zu denen des konventionellen CC2 durchgeführt. Hierfür wurde eine Zerlegung der Beiträge zu den Anregungsenergien in Analogie zur Struktur der Jacobi-Matrix aus Gleichung (4.39) vorgenommen. Anschließend wurden die am stärksten zu den betreffenden Anregungsenergien beitragenden Terme identifiziert. Danach lassen sich die Anregungsenergien in drei dominierende Beiträge aufteilen. Der erste Term dient zur Beschreibung der Einfachanregungsbeiträge, während die beiden anderen Terme zum einen den Korrelationsbeitrag aus den Grundzustandsamplituden und zum anderen den Korrelationsbeitrag aus dem Doppelanregungsanteil des Eigenvektors beschreiben.

Durch die Analyse der Anregungsenergien konnte zunächst gezeigt werden, dass die Beschreibung der Singles-Beiträge zu den untersuchten Anregungsenergien wie erwartet mit und ohne R12-Ansatz in etwa gleich gut ist. Des Weiteren wurde beobachtet, dass durch den R12-Ansatz zwar die Konvergenz des positiven, dynamischen Korrelationsbeitrags aus den Grundzustandsamplituden deutlich verbessert wird, jedoch der zweite wichtige negative Korrelationsbeitrag aus dem Doppelanregungsanteil des Eigenvektors im Vergleich zum entsprechenden Beitrag des konventionellen CC2 nur minimal beeinflusst wird. Das bedeutet, dass der in dieser Arbeit verwendete lineare R12-Ansatz wie erwartet zur Stabilisierung der Beiträge aus dem Grundzustand führt, jedoch auf die Beiträge, die aus dem angeregten Zustand resultieren, fast keine Auswirkung hat.

Diese unausgewogene, einseitige Behandlung der Korrelationsbeiträge aus dem Grund- und angeregten Zustand zu den Anregungsenergien, die mit Ausnahme von Ne für alle im Rahmen von Ansatz 1 und 2 untersuchten Beispiele gefunden wurde, liefert die Erklärung für das verlangsamte Konvergenzverhalten der R12-Anregungsenergien im Vergleich zum konventionellen CC2. Es liefert auch die Erklärung für die Überschätzung der R12-Anregungsenergien im Vergleich zum CC2. Da die Korrelationsbeiträge aus dem Grundzustand im Rahmen von Ansatz 2 besser beschrieben werden als bei Ansatz 1, wird nun auch klar, warum die berechneten R12-Anregungsenergien im Rahmen von Ansatz 2 größer als bei Ansatz 1 sind. Das konventionelle CC2 und eventuell auch andere auf Coupled-Cluster-Antworttheorie basierenden Modelle profitieren offensichtlich von einer relativ guten Fehlerkompensation des Basissatzfehlers in diesen beiden Korrelationsbeiträgen und konvergieren deshalb schneller zum Basissatzlimit.

Durch die Analyse der Beiträge zu den R12–Anregungsenergien konnten der  $^1P$  ( $2s \leftarrow 2p$ ) Übergang von Be sowie der  $A^1\Pi$ –Übergang von BH als zwei Extremfälle identifiziert werden, bei denen der R12–Teil des Korrelationsbeitrags aus dem Zweifachanregungsanteil des Eigenvektors null ist. Dies kann dadurch erklärt werden, dass im vorliegenden R12–Ansatz zum Aufbau der R12–Paarfunktionen nur besetzte Molekülorbitalfunktionen verwendet werden. Für die beiden Beispiele Be und BH, bei deren Grundzustandskonfiguration nur  $s$ – oder  $\sigma$ –Funktionen doppelt besetzt sind, bedeutet dies jedoch, dass es mit dem derzeit verwendeten R12–Ansatz keine Möglichkeit gibt, R12–Paarfunktionen mit entsprechender Symmetrie zu erzeugen, so dass diese zu den zu beschreibenden Übergängen einen Beitrag leisten könnten. Beide Übergänge sind Extrembeispiele für die unausgewogene Behandlung der Korrelationsbeiträge zu den Anregungsenergien aus dem Grund– und angeregten Zustand, die zur verlangsamten Konvergenz der CC2-R12–Anregungsenergien führt.

Folglich ist die Konstruktion der R12–Paarfunktionen aus besetzten Molekülorbitalfunktionen zwar eine gute Lösung für Grundzustandsenergien und für die daraus durch analytische Ableitung berechneten Eigenschaften, wie beispielsweise Dipol– oder Quadrupolmomente [49], sie ist jedoch keine ausreichend gute Wahl für die Berechnung von Anregungsenergien, da sie zu einer einseitigen Bevorzugung der Grundzustandsbeiträge führt. Bei der Berechnung von Anregungsenergien ist jedoch eine gute Erfassung der Differenzkorrelationseffekte zwischen dem Grund– und angeregten Zustand, die in der Antworttheorie durch den Doppelanregungsanteil des Eigenvektors zugänglich gemacht werden, unerlässlich. Die untersuchten Beispiele zeigen, dass die Beschreibung dieser Beiträge besonders in kleinen Basisätzen unzureichend ist, welches zu einer Überschätzung der CC2-R12–Anregungsenergien führt.

Ein möglicher Ausweg aus dieser unausgewogenen Beschreibung der beiden dominanten Korrelationsbeiträge zu den R12–Anregungsenergien könnte in der Miteinbeziehung von zusätzlichen virtuellen Orbitalen bei der Konstruktion der R12–Paarfunktionen liegen. Diese könnten beispielsweise gemäß  $\hat{w}_{12}|\varphi_i(1)\varphi_a(2)\rangle$  angesetzt werden, wobei in  $\varphi_a$  die wichtigsten am jeweiligen Übergang beteiligten virtuellen Orbitale beteiligt sein sollten. Da die Einführung zweier unabhängiger Indices  $i$  und  $a$  bei der Implementierung der Konstruktion der neuen R12–Paarfunktionen in das bereits bestehende Programm Schwierigkeiten bereiten könnte, mag zum Aufbau der Paarfunktionen ein leicht verändertes Schema sinnvoll sein. Dabei werden Paarfunktionen der Art  $\hat{w}_{12}|\varphi_u(1)\varphi_v(2)\rangle$  aufgebaut, wobei  $\varphi_u$  und  $\varphi_v$  jeweils die besetzten und die wichtigsten am zu untersuchenden Übergang beteiligten virtuellen Orbitale beinhalten. Von R12–Paarfunktionen dieser Art könnte eine ausgewogene Behandlung der beiden Korrelationsbeiträge aus dem Grund– und angeregten Zustand erwartet werden. Dies würde nicht nur zur korrekten Beschreibung von Anregungsenergien, sondern auch zur Berechnung anderer frequenzabhängiger Eigenschaften wie Polarisierbarkeiten oder Hyperpolarisierbarkeiten mittels der Antworttheorie hilfreich sein. Eine kürzlich angefertigte Studie von Neiss *et al.* [146] zeigt, dass die Miteinbeziehung von virtuellen Orbitalen bei der Konstruktion der Paarfunktionen in der Tat eine ausgewogene Beschreibung von CC2-R12–Anregungsenergien ermöglicht.



# 9. Anwendungen der CCSD(R12)–Näherung

Dieses Kapitel ist in drei Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt werden zunächst Anwendungen des CCSD(R12)–Modells [122] zur Berechnung von Grundzustandsenergien im Vergleich zum vollständigen CCSD-R12–Modell vorgestellt und bewertet. Anschließend wird im zweiten Abschnitt der Frage nachgegangen, inwieweit das CCSD(R12)–Modell unter Verwendung von Triples–Korrekturen zur Berechnung von sehr genauen Reaktionsenthalpien [123] eingesetzt werden kann. Zum Schluss wird im dritten Abschnitt eine Studie zur Berechnung der elektronischen Bindungsenergie des  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3$  Dimers vorgestellt [147].

## 9.1. Berechnung von CCSD(R12)–Grundzustandsenergien

In diesem Abschnitt werden erste Ergebnisse zur Berechnung von CCSD(R12)–Grundzustandsenergien im Vergleich zum vollständigen CCSD-R12–Modell vorgestellt und diskutiert. Das Basissatzkonvergenzverhalten wurde anhand des Testsatzes, der das Atom Ne und das Fluoridion  $\text{F}^-$  sowie die Moleküle  $\text{N}_2$ ,  $\text{BH}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CH}_4$  beinhaltet, untersucht. Alle Tabellen zu diesem Abschnitt finden sich in Anhang (E).

### 9.1.1. Vorgehensweise

Alle Coupled–Cluster–R12–Rechnungen wurden mit Ansatz 1 und Näherung B, die in Abschnitt (4.5.3) vorgestellt wurde, durchgeführt. Die CCSD(R12)–Grundzustandsenergien aus Tabelle (E.1) bis (E.3) wurden entweder mit dem Coupled–Cluster–Programm des DALTON [126] oder des DIRCCR12–OS [131] Programmpekts berechnet. Die vollständigen CCSD-R12–Grundzustandsenergien wurden hingegen nur mit dem DIRCCR12–OS [131] Programmpekter berechnet, da das CCSD-R12–Modell im DALTON–Programm bisher noch nicht verfügbar ist. Als Basen wurden die aug-cc-pVXZ Basissätze von Dunning *et al.* [20, 81, 82] verwendet. Um die CCSD(R12)– und die vollständigen CCSD–

R12–Grundzustandsenergien miteinander vergleichen zu können, musste die Orbitalbasis identisch mit der Auxiliarbasis gewählt werden, da dies im DIRCCR12–OS–Programm nicht anders möglich ist. Die Rechnungen wurden basierend auf experimentell bestimmten Bindungslängen ( $r_e$  Werte) für BH, CO, N<sub>2</sub> und HF aus Ref. [137] sowie für H<sub>2</sub>O aus Ref. [148], für NH<sub>3</sub> aus Ref. [149] und für CH<sub>4</sub> aus Ref. [150] durchgeführt. Dabei wurden nur die Valenzelektronen korreliert und die Elektronen der Rumpforbitale (1s) von C, B, O, F und N als „eingefroren“ behandelt. Die berechneten Beiträge aus den Singles–Doubles– und R12–Doubles–Coupled–Cluster–Amplituden werden im Folgenden als  $E(\hat{T}_1, \hat{T}_2)$  und  $E(\hat{T}_2')$  bezeichnet und sind in Tabelle (E.4) bis (E.6) aufgelistet.

Die verschiedenen Grundzustandsenergien aus Tabelle (E.7) und (E.8) hingegen wurden basierend auf von Heckert *et al.* [151] geometrieoptimierten CCSD(T)–R12–Bindungslängen und Winkeln berechnet, wobei erneut nur die Valenzelektronen korreliert wurden. Alle Beiträge aus Tabelle (E.7) und (E.8) wurden komplett mit dem DIRCCR12–OS–Programm [131] unter Verwendung der 19s14p8d6f4g3h2i Basis (9s6p4d3f2g für H) aus Ref. [47] berechnet [152]. Die verwendeten hochgenauen Geometrien wurden ausgehend von den auf analytischem Weg optimierten CCSD(T)/cc-pV6Z Gleichgewichtsgeometrien aus Ref. [153] durch numerische Ableitung auf CCSD(T)–R12–Niveau anhand von Gitterpunkten (5 pro Freiheitsgrad) erhalten. Die CCSD(R12)–Grundzustandsenergien aus Tabelle (E.9) und (E.10) basieren auf den selben Geometrien. Zur Berechnung dieser Grundzustandsenergien wurde eine mit der aug-cc-pVXZ Orbitalbasis von Dunning *et al.* [20, 81, 82] nicht identische 19s14p8d6f4g3h2i (9s6p4d3f2g für H) Auxiliarbasis aus Ref. [47] verwendet. Diese Rechnungen wurden mit dem DALTON–Programm [126] durchgeführt [122].

### 9.1.2. Ergebnisse

Die Ergebnisse zur angefertigten Basissatzstudie zum Vergleich des CCSD(R12)– und des vollständigen CCSD–R12–Modells finden sich in Tabelle (E.1) bis (E.3). Im Vergleich zum konventionellen CCSD–Modell ist für alle untersuchten Atome und Moleküle das verbesserte Konvergenzverhalten mit dem R12–Ansatz klar erkennbar. Dieses ist für das Beispiel Ne in Abbildung (9.1) illustriert. Allgemein fällt auf, dass die CCSD(R12)–Grundzustandsenergien sich für kleinere, also double– oder triple– $\zeta$ –Basissätze deutlich von den CCSD–R12–Grundzustandsenergien unterscheiden, während sie in größeren Basisätzen, ab quadruple– $\zeta$ , eine sehr gute Übereinstimmung mit den CCSD–R12–Resultaten zeigen. Das bedeutet, dass die in den CCSD(R12)–Doubles–Gleichungen vernachlässigten Beiträge  $[\hat{\Phi}, \hat{T}_2]$  und  $[[\hat{\Phi}, \hat{T}_2], \hat{T}_2]$  in kleineren Basissätzen, wie erwartet, eine größere Rolle spielen und nicht vernachlässigt werden dürfen. Nichtsdestotrotz sind die mit der CCSD(R12)–Näherung berechneten Korrelationsenergien durchweg kleiner als die des konventionellen CCSD, weshalb das CCSD(R12) diesem prinzipiell vorzuziehen ist. In größeren als triple– $\zeta$ –Basissätzen werden die Differenzen zwischen dem CCSD(R12)– und dem vollständigen CCSD–R12–Modell wie erwartet immer kleiner. Für die untersuchten

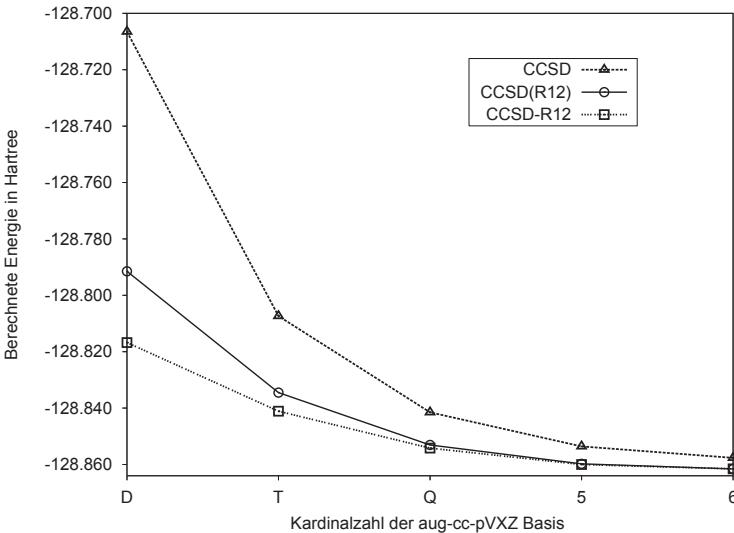


Abbildung 9.1.: Berechnete Grundzustandsenergien für Ne.

Atome und Moleküle können demnach die Kommutatoren  $[\tilde{\Phi}, \hat{T}_2]$  und  $[[\tilde{\Phi}, \hat{T}_2], \hat{T}_2]$  in entsprechenden Basissätzen durchaus vernachlässigt werden, ohne die Qualität der berechneten Grundzustandsenergien zu beeinträchtigen. Zum Vergleich der verschiedenen Modelle sind in Tabelle (E.1) bis (E.3) auch die  $\Delta R12$ –Beiträge aufgelistet. Dies sind die jeweiligen Differenzen zwischen beispielsweise dem konventionellen CCSD– und den entsprechenden CCSD(R12)– oder CCSD-R12–Varianten. Beim Vergleich der beiden  $\Delta R12$ –Beiträge des CCSD–Modells wird deutlich, dass im Betrag die vollständigen  $\Delta R12$ (CCSD-R12)–Beiträge prinzipiell etwas größer als die  $\Delta R12$ (CCSD(R12))–Beiträge sind, wobei dieser Trend sich lediglich bei der aug-cc-pV6Z Basis umdreht. Das CCSD(R12)–Modell scheint demnach in großen Basissätzen, also nahe am Basissatzlimit, das Ausmaß der  $R12$ –Beiträge etwas zu überschätzen.

Prinzipiell wäre anstelle des CCSD(R12)–Modells auch eine Abschätzung der CCSD-R12–Grundzustandsenergie gemäß

$$E_{CCSD-R12} \approx E_{CCSD} + \Delta R12(MP2) \quad (9.1)$$

denkbar, bei der zur konventionellen CCSD–Grundzustandsenergie der  $\Delta R12$ –Beitrag aus einer MP2-R12–Rechnung hinzugeaddiert wird. Diese Vorgehensweise ist auch als MP2–Limit–Korrektur [154] bekannt. Deshalb ist es sinnvoll zu untersuchen inwieweit eine Abschätzung der CCSD-R12–Grundzustandsenergie gemäß Gleichung (9.1) gegenüber der CCSD(R12)–Näherung einzuführen ist. Zu diesem Zweck werden die R12–Korrekturen

auf CCSD(R12)– mit denen auf MP2-R12–Niveau verglichen. Die verschiedenen R12–Korrekturen sind repräsentativ für alle untersuchten Atome und Moleküle am Beispiel Ne, HF und N<sub>2</sub> in Abbildung (9.2) bis (9.4) auf einer doppelt-logarithmischen Skala dargestellt. Die Abbildungen zu den anderen untersuchten Atomen und Molekülen sind der Vollständigkeit halber im Anhang (E) aufgelistet.

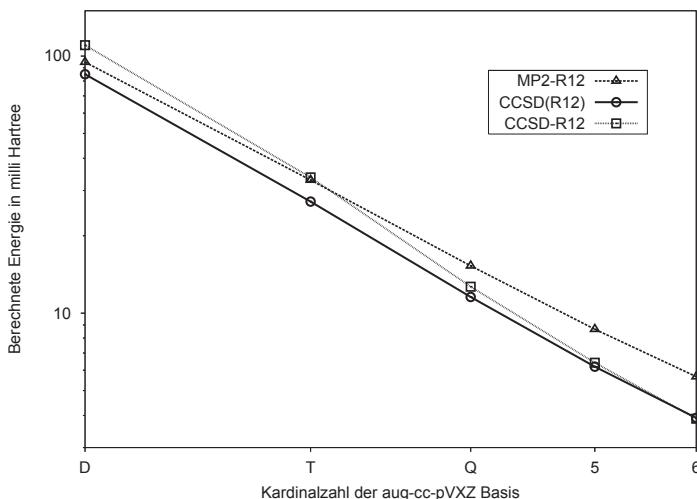


Abbildung 9.2.: Berechnete ΔR12–Beiträge für Ne in mE<sub>h</sub>, dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

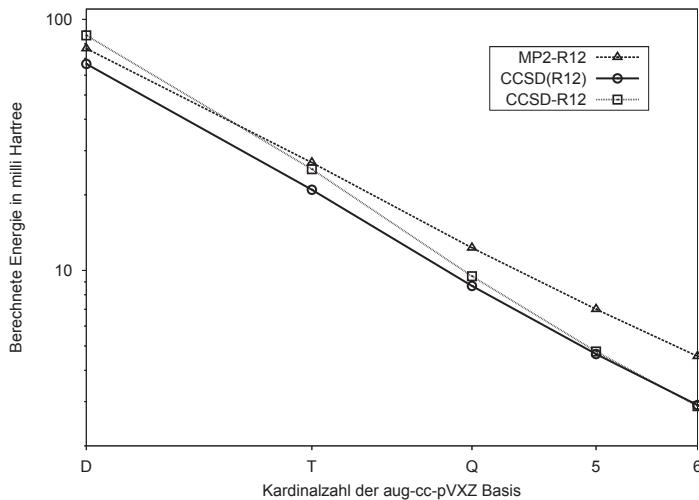


Abbildung 9.3.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für HF in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

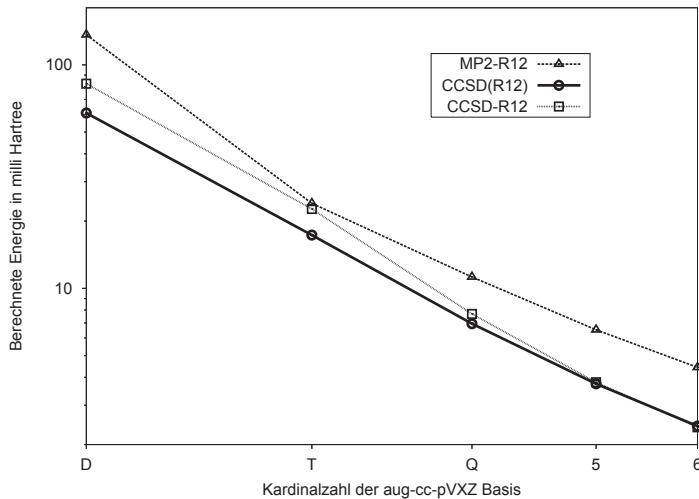


Abbildung 9.4.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für  $N_2$  in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

Bei Betrachtung der R12–Korrekturen in Tabelle (E.1) bis (E.3) wird deutlich, dass die MP2–Limit–Korrektur zwar in kleinen Basissätzen eine durchaus geeignete Vorgehensweise zur Abschätzung der CCSD–R12–Grundzustandsenergie ist, jedoch beim Übergang zu großen Basissätzen versagt. Offensichtlich wird für die in dieser Studie untersuchten Atome und Moleküle in großen Basissätzen auf MP2–Niveau die Größenordnung der R12–Korrektur, die zum Ziel hat, die verwendete unvollständige Basis möglichst bis zum Basissatzlimit hin zu korrigieren, deutlich überschätzt. Besonders die Untersuchung der R12–Korrekturen, die mit den hochgenauen aug-cc-pV5Z und aug-cc-pV6Z Basissätzen berechnet wurden, zeigt, dass die  $\Delta R12(\text{MP2-R12})$ –Korrektur oft mehr als zwei mal so groß wie die entsprechenden Korrekturen auf CCSD(R12)– und CCSD-R12–Niveau sind. Da die R12–Korrektur ein Maß für den Basissatzfehler innerhalb der betrachteten Coupled–Cluster–Rechnung ist, implizieren diese Resultate, dass der Basissatzfehler für hochkorrelierte Methoden wie CCSD oder CCSD(T) nur für kleine Basissätze bis zu triple– $\zeta$ –Qualität durch eine MP2–Korrektur angenähert werden kann, während diese Art der Abschätzung jedoch, wenn größere Basissätze verwendet werden, völlig versagt. Dieses Ergebnis unterstützt die Vermutung, dass es bei Extrapolationen des Basissatzlimits via MP2– oder Coupled–Cluster–Methoden sinnvoll ist, je nach verwandter Methode, verschiedene Formeln zur Extrapolation zu verwenden [155–157].

Ein Vergleich zwischen den einzelnen Beiträgen aus den Singles– und Doubles–  $E(\hat{T}_1, \hat{T}_2)$  sowie den R12–Doubles–Coupled–Cluster–Amplituden  $E(\hat{T}'_2)$  und den  $\Delta R12$ –Beiträgen aus den CCSD(R12)– und CCSD-R12–Rechnungen ist in Tabelle (E.4) bis (E.6) gegeben. Es fällt auf, dass die Beiträge aus den Singles– und Doubles–Amplituden  $E(\hat{T}_1, \hat{T}_2)$  mit denen der konventionellen CCSD–Korrelationsenergien, die als Differenz zwischen der CCSD– und der SCF–Grundzustandsenergie gemäß  $E_{\text{CCSD}} - E_{\text{SCF}}$  berechnet werden, nicht identisch, sondern kleiner als diese sind. Dies ist auf die Kopplung der Singles– und Doubles–Beiträge mit dem Operator  $\hat{T}_2$  zurückzuführen. Je größer die verwendete Basis ist, desto kleiner sind auch die Differenzen zwischen  $E(\hat{T}_1, \hat{T}_2)$  und der konventionellen CCSD–Korrelationsenergie. Die Beiträge aus den R12–Doubles–Amplituden  $E(\hat{T}'_2)$  sind hingegen größer als die  $\Delta R12$ –Beiträge sowohl des CCSD(R12)– als auch des CCSD-R12–Modells. Allerdings ist bei den Abweichungen zwischen  $E(\hat{T}'_2)$  und den  $\Delta R12$ –Beiträgen keine Systematik erkennbar. Vergleicht man hingegen die Beiträge aus  $E(\hat{T}_1, \hat{T}_2)$  für das CCSD(R12)– mit denen des CCSD-R12–Modells, so wird deutlich, dass diese beginnend mit einer quadruple– $\zeta$ –Basis für die größeren Basissätze fast identisch sind, während die Beiträge aus  $E(\hat{T}'_2)$  für größere Basissätze bei allen untersuchten Atomen und Molekülen wie erwartet sehr schnell absinken. Bereits in einer quadruple– $\zeta$ –Basis liegen die Differenzen zwischen den berechneten CCSD(R12)– und CCSD-R12–Grundzustandsenergien unter einem Millihartree und sinken weiter mit steigender Qualität der Orbitalbasis ab. Für die in dieser Studie untersuchten Atome und Moleküle stellt somit die CCSD(R12)–Näherung in der Tat eine gute Alternative zu einer CCSD-R12–Rechnung dar, sofern mindestens eine Basis von quadruple– $\zeta$ –Qualität gewählt wird.

In Tabelle (E.7) und (E.8) sind für verschiedene Moleküle hochgenaue CCSD–, CCSD[T]– und CCSD(T)–Grundzustandsenergien [3, 124, 158] nahe am Basissatzlimit aufgelistet.

Analog zu den bisher durchgeföhrten Studien zeigt die CCSD(R12)-Näherung auch nahe am Basissatzlimit im Vergleich zum vollständigen CCSD-R12-Modell kein verändertes Verhalten. Für beide Modelle liegen  $\Delta R12$ -Werte sehr nahe zusammen, wobei die  $\Delta R12$ (CCSD(R12))-im Betrag immer etwas oberhalb der  $\Delta R12$ (CCSD-R12)-Differenzen liegen. Weiterhin wird untersucht ob die näherungsweise Behandlung der R12-Doubles-Coupled-Cluster-Amplituden im Rahmen der (R12)-Näherung Konsequenzen auf die näherungsweise Behandlung der triples-Beiträge im Rahmen der CCSD[T]- und CCSD(T)-Modelle hat, die störungstheoretisch erfolgt. Unabhängig von der jeweils verwendeten störungstheoretischen Näherung für die Triples-Beiträge zeigt die (R12)-Näherung dasselbe bisher beobachtete Verhalten im Vergleich zu der auf R12-Niveau jeweiligen vollständigen CCSD[T]-R12- oder CCSD(T)-R12-Näherung. Erneut liegen die  $\Delta R12$ -Werte sehr nahe beieinander, und die jeweiligen Differenzen bewegen sich in der Größenordnung von einem Millihartree und sind damit vernachlässigbar. Das bedeutet, dass die in dieser Studie untersuchte (R12)-Näherung problemlos auch im Rahmen von anderen Modellen, die ihrerseits eine störungstheoretische Behandlung der „connected“-Triples-Beiträge verwenden, angewendet werden kann. Dies gilt im Rahmen von Ansatz 1 und sollte im Fall einer Erweiterung der CCSD(R12)-Näherung auf Ansatz 2 erneut überprüft werden.

Des Weiteren wurde für den bereits in Tabelle (E.1) bis (E.3) untersuchten Testsatz Ne, F<sup>-</sup>, BH, HF, N<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> eine Basissatzstudie durchgeführt bei der jedoch die aug-cc-pVXZ Orbital- nicht mehr identisch mit der 19s14p8d6f4g3h2i (9s6p4d3f2g für H) Auxiliarbasis ist. Die auf diesem Weg berechneten Ergebnisse sind in Tabelle (E.9) und (E.10) aufgelistet. Da es nicht möglich ist mit den gleichen Orbital- und Auxiliarbasen, die für diese Studie verwendet wurden, mit dem DIRCCR12-OS-Programm [131] CCSD-R12-Rechnungen durchzuföhrn, können die auf diesem Weg berechneten CCSD(R12)-Grundzustandsenergien nicht mit dem vollständigen CCSD-R12-Ergebnissen verglichen werden. Deshalb wird ein Vergleich mit den Ergebnissen aus Tabelle (E.1) bis (E.3) vorgenommen. Die mit und ohne den Orbitalbasen identischen Auxiliarbasen berechneten  $\Delta R12$ -Beiträge sind im Vergleich für Ne, HF und N<sub>2</sub> in Abbildung (9.5) bis (9.7) dargestellt. Die Abbildungen zu den restlichen in dieser Studie untersuchten Molekülen zeigen keine neuen Trends auf und sind der Vollständigkeit halber in Anhang (E) aufgelistet. Es fällt auf, dass die  $\Delta R12$ -Beiträge sowohl des MP2-R12- als auch des CCSD(R12)-Modells kleiner als die entsprechenden  $\Delta R12$ -Beiträge sind, die mit einer der Orbitalbasis identischen Auxiliarbasis berechnet wurden. Das bedeutet, dass die CCSD(R12)-Näherung aufgrund einer vorteilhaften Fehlerkompensation ohne Auxiliarbasen zu niedrigeren Korrelationsenergien führt als mit Auxiliarbasen, die nicht identisch mit der Orbitalbasis sind.

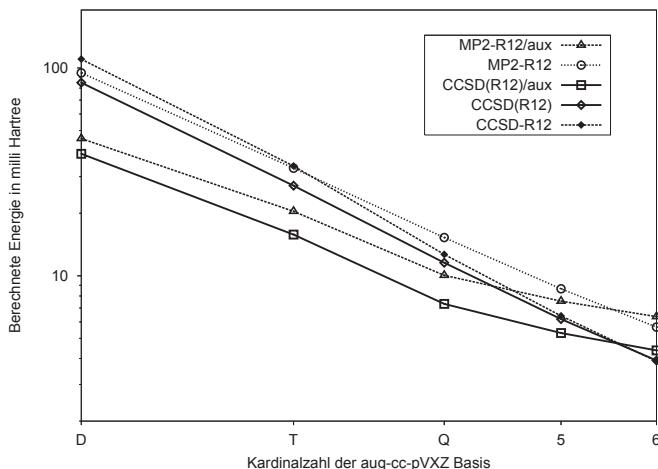


Abbildung 9.5.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für Ne mit und ohne 19s14p8d6f4g3h2i Auxiliarbasis in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

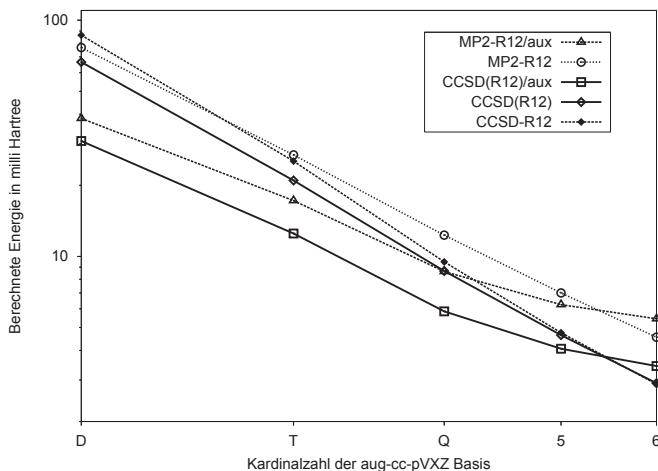


Abbildung 9.6.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für HF mit und ohne 19s14p8d6f4g3h2i (9s6p4d3f2g für H) Auxiliarbasis in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

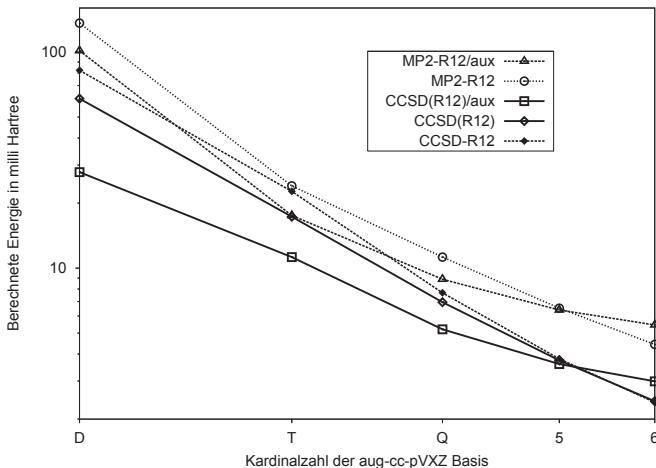


Abbildung 9.7.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für  $N_2$  mit und ohne  $19s14p8d6f4g3h2i$  Auxiliarbasis in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

### 9.1.3. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die CCSD(R12)-Näherung im Vergleich zum vollständigen CCSD-R12-Modell anhand von  $\Delta R12$ -Beiträgen, die sich als Differenz zwischen dem konventionellen CCSD- und den jeweiligen CCSD(R12)- oder CCSD-R12-Modellen definieren, untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die  $\Delta R12(CCSD(R12))$ - und die  $\Delta R12(CCSD-R12)$ -Beiträge beginnend mit Basissätzen von quadrupel- $\zeta$ -Qualität und höher so nahe beieinander liegen, dass die Unterschiede zwischen beiden vernachlässigbar klein sind.

Dieser Umstand ist jedoch bei Verwendung von kleineren Basissätzen von bis zu triple- $\zeta$ -Qualität nicht mehr gegeben. Trotzdem sollte auch in diesen kleinen Basissätzen die CCSD(R12)-Näherung bevorzugt angewendet werden, da bei dieser weniger problematische „Zerlegung der Einheit“-(RI)-Näherungen im Vergleich zum vollständigen CCSD-R12-Modell, bei dem teilweise Doppel-RI-Näherungen notwendig sind, gemacht werden. In einer kleinen Basis können diese RI-Nähungen ungenau sein und sollten prinzipiell soweit möglich vermieden werden. Untersuchungen nahe am Basissatzlimit haben gezeigt, dass die mit der CCSD(R12)-Näherung berechneten Grundzustandsenergien durchwegs etwas kleiner als die des vollständigen CCSD-R12-Modells sind.

Des Weiteren wurde der Frage nachgegangen, inwieweit Abschätzungen der CCSD-R12-

Grundzustandsenergie als Summe aus der konventionellen CCSD–Grundzustandsenergie und der  $\Delta R12(\text{MP2-R12})$ –Korrektur aus einer MP2-R12–Rechnung, in der Literatur auch als MP2-Limit–Korrektur [154] bekannt, sinnvoll sind. Dabei konnte für den untersuchten Testsatz an Atomen und Molekülen gezeigt werden, dass diese Art der Korrektur zwar in kleineren Basissätzen prinzipiell anwendbar ist, jedoch in größeren Basissätzen, beginnend mit quadruple- $\zeta$ -Niveau, zu einer Überschätzung der  $\Delta R12$ –Korrektur führt. Deshalb kann eine Abschätzung der CCSD-R12–Grundzustandsenergie durch Hinzufügen der MP2–Basissatzlimitkorrektur zur konventionellen CCSD–Grundzustandsenergie zu völlig unzuverlässigen Ergebnissen führen. Besser ist es, dieses Risiko zu vermeiden, und gleich eine CCSD(R12)–Rechnung durchzuführen.

Es konnte gezeigt werden, dass für die in dieser Studie untersuchte (R12)–Näherung zumindest im Rahmen des hier verwendeten Ansatzes 1, die Erweiterung des CCSD(R12) auf Triples–Korrekturen in Analogie zum CCSD[T]– oder CCSD(T)–Modell, bei denen die Triples–Beiträge störungstheoretisch behandelt werden, kein Problem darstellt. Wie bei den konventionellen CCSD[T]– und CCSD(T)–Modellen können auch hier die Triples–Korrekturen aus den Singles– und Doubles–Amplituden aufgebaut werden. Demnach können CCSD[T](R12)– oder CCSD(T)(R12)–Rechnungen in der gleichen Art und Weise wie die bei den auf R12–Niveau vollständigen CCSD[T]-R12– und CCSD(T)-R12–Modellen durchgeführt werden.

Weiterhin wurde für die CCSD(R12)–Näherung beobachtet, dass, wenn die Orbitalbasis nicht mehr identisch mit der Auxiliarbasis ist, die entsprechenden  $\Delta R12(\text{CCSD(R12)})$ –Beiträge im Betrag meist kleiner sind als selbige, die mit einer der Orbitalbasis identischen Auxiliarbasis berechnet wurden. Das gleiche Verhalten wurde auch bei dem MP2-R12–Modell beobachtet. Die CCSD(R12)–Näherung führt demnach bei Verwendung einer der Orbitalbasis identischen Auxiliarbasis aufgrund einer vorteilhaften Fehlerkompensation zu niedrigeren Korrelationsenergien.

## 9.2. Berechnung von CCSD(T)(R12)–Reaktionsenergien

Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die CCSD(R12)–Näherung [122] im Vergleich zum vollständigen CCSD-R12–Modell [40], sofern ausreichend große Basissätze verwendet werden, zu sehr genauen Grundzustandsenergien von nahezu identischer Qualität wie beim CCSD-R12–Modell führt. Außerdem wurde erkannt, dass die zusätzliche auf Störungstheoretischer Basis näherungsweise Einführung von Triples–Korrekturen in Analogie zum CCSD(T)–Modell [124] für den hier verwendeten Ansatz 1 kein Problem darstellt und zu Grundzustandsenergien von sehr ähnlicher Genauigkeit wie beim entsprechenden auf R12–Singles– und Doubles–Basis vollständigen CCSD(T)-R12–Modell führt. Dieser Abschnitt beschäftigt sich ausführlicher mit Anwendungen der CCSD(T)(R12)–Näherung [123] im Rahmen einer Untersuchung von Reaktionsenergien von 15 chemischen Reaktionen, an denen 23 kleinere Moleküle beteiligt sind. Ziel dieser Studie ist es, eine Aussage darüber treffen zu können, inwieweit sich die zu sehr genauen Grundzustandsenergien führende CCSD(T)(R12)–Näherung zur Vorhersage hochgenauer Reaktionsenergien eignet.

Tabelle 9.1.: Experimentelle Reaktionsenergien in kJ/mol.

| Nummer | Reaktion  | Exp. <sup>a</sup> |
|--------|---|-------------------|
| 1      | $\text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S}$               | -46.6             |
| 2      | $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$   | -115.4            |
| 3      | $\text{NH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$            | -741.2            |
| 4      | $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$                              | -202.7            |
| 5      | $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$  | -20.8             |
| 6      | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$                              | -363.5            |
| 7      | $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$                               | -122.7            |
| 8      | $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_4$                                     | -78.0             |
| 9      | $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$                              | -164.1            |
| 10     | $\text{CH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$             | -1211.3           |
| 11     | $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$                 | -204.4            |
| 12     | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$                   | -392.4            |
| 13     | $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{CO}$ | -14.8             |
| 14     | $\text{CO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCONH}_2$  | -39.0             |
| 15     | $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$                     | -160.8            |

<sup>a</sup> Für alle hier vorgestellten experimentellen Reaktionsenergien wurden auf DFT/B3LYP/TZVP–Basis Nullpunktschwingungs– und Temperaturkorrekturen durchgeführt. Die experimentelle Genauigkeit liegt bei  $\pm 4$  kJ/mol.

### 9.2.1. Vorgehensweise

Alle CCSD(T)(R12)–Rechnungen wurden im Rahmen von Ansatz 1 und unter Verwendung von Näherung B, die in Abschnitt (4.5.3) eingeführt wurde, mit dem DALTON–Programm [126] durchgeführt. Als Orbitalbasis wurde entweder eine aug-cc-pV(T+d)Z oder aug-cc-pV(Q+d)Z Basis von Dunning *et al.* [20, 159] verwendet. Neben beiden Orbitalbasen wurde eine vollständig dekontrahierte aug-cc-pV(5+d)Z Basis von Dunning *et al.* [20, 159] als Auxiliarbasis verwendet. Auch die konventionellen CCSD(T)–Rechnungen wurden mit dem DALTON–Programm unter Verwendung von aug-cc-pV(X+d)Z Basen durchgeführt, wobei für die Kardinalzahl X = T, Q oder 5 eingesetzt wurde.

Alle Rechnungen an den verschiedenen Molekülen wurden basierend auf MP2(FC)/aug-cc-pVTZ geometrieeoptimierten Strukturen, die von Werner *et al.* [160] zur Verfügung gestellt wurden, durchgeführt. Für die Geometrieeoptimierung sowie für alle anderen Rechnungen wurde die „frozen core“–Näherung verwendet. Das bedeutet, dass die 1s–Orbitale für C, N und O, sowie die 1s–, 2s– und 2p–Orbitale für S und Cl als „eingefroren“ behandelt wurden.

Des Weiteren wurde für alle verwendeten experimentellen Reaktionsenthalpien [161–168] Nullpunktsschwingungsenergie– sowie Temperaturkorrekturen durchgeführt. Die Korrekturterme wurden mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) [11] unter Verwendung des von Lee *et al.* entwickelten B3LYP–Dichtefunktional [169] und einer TZVP–Basis [170, 171] mit dem TURBOMOLE–Programm [132, 172–174] aus unskalierten harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet.

Diese Korrektur ist notwendig, damit die experimentellen Reaktionsenthalpien  $\Delta H$ , die bei Standardbedingungen (298.15 K, 1 bar) bestimmt werden mit den berechneten elektronischen Reaktionsenergien  $\Delta E(0 \text{ K})$ , die bei 0 K bestimmt werden, verglichen werden können. Unter Verwendung der Beziehung

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V, \quad (9.2)$$

wurden die experimentellen Reaktionsenthalpien  $\Delta H(298.15K)$  unter Berücksichtigung der Änderung der inneren Energien  $\Delta U$  gemäß

$$\Delta H(0K) = \Delta H(298.15K) - \Delta\Delta U(298.15K \rightarrow 0K) - p\Delta V, \quad (9.3)$$

$$\Delta E(0K) = \Delta H(298.15K) - \Delta\Delta U(298.15K \rightarrow 0K) - \Delta ZPVE - p\Delta V, \quad (9.4)$$

auf die entsprechende elektronische Reaktionsenergie bei null Kelvin  $\Delta E(0K)$  unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergiokorrektur  $\Delta ZPVE$  sowie der Volumenänderung  $\Delta V$  bei konstantem Druck  $p$  umgerechnet. Bei näherungsweiser Voraussetzung eines idealen Gases kann der Beitrag  $p\Delta V$  gemäß  $p\Delta V = \Delta nRT$  dargestellt werden. Dabei steht  $\Delta n$  für die Molzahl,  $T$  für die Temperatur und  $R = 8.314472 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$  für die ideale Gaskonstante. Der Term, der für die Temperaturkorrekturen verantwortlich ist, wird mit  $\Delta\Delta U(298.15K \rightarrow 0K)$  symbolisiert und berechnet sich als

$$\Delta\Delta U(298.15K \rightarrow 0K) = \Delta U(298.15K) - \Delta U(0K), \quad (9.5)$$

wobei die Molekülenergien

$$U(T) = U_{\text{rot}} + U_{\text{trans}} + U_{\text{vib}} + U_{\text{el}}, \quad (9.6)$$

$$= E(0\text{K}) + \text{ZPVE} + X(T), \quad (9.7)$$

$$X(T) = U_{\text{rot}} + U_{\text{trans}} + U_{\text{vib}} \quad (9.8)$$

zur Berechnung von  $\Delta U(298.15\text{K})$  sich jeweils unter Zuhilfenahme der Zustandssummen  $Z$  aus der statistischen Thermodynamik [175] aus der Summe der Molekülenergien der Translation, Rotation und Vibration sowie der elektronischen Molekülenergie  $U_{\text{el}}$  berechnen lassen. Die Summe aus der Temperaturkorrektur  $X(T)$  und der Nullpunktschwingungsenergie muss dabei für jedes einzelne an der zu untersuchenden Reaktion beteiligten Moleküle berechnet werden.

Zur Abschätzung des Basissatzlimits wurde die Extrapolationsformel [84] aus Gleichung (8.2) verwendet. Diese Technik wurde bereits in Abschnitt (8.1) erläutert und wird deshalb an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt. Die in dieser Studie zur Abschätzung verwendeten Korrelationsenergien  $E_X$  und  $E_Y$  wurden unter Verwendung der entsprechenden aug-cc-pV(X+d)Z und aug-cc-pV(Y+d)Z Basisätze berechnet. Es wurden zwei verschiedene Extrapolationen durchgeführt. Einmal auf triple- und quadruple- $\zeta$ -Niveau (TZ/QZ) mit den Kardinalzahlen  $X = 3$  und  $Y = 4$  und das andere mal auf quadruple- und quintuple- $\zeta$ -Niveau (QZ/5Z) mit den Kardinalzahlen  $X = 4$  und  $Y = 5$ . Dabei wurden die extrapolierten (TZ/QZ)- oder (QZ/5Z)-Korrelationsenergien jeweils zur Hartree–Fock–Energie der größeren der beiden verwendeten Basen, also bei der (TZ/QZ)- zur quadruple- und bei der (QZ/5Z)-Extrapolation zur quintuple- $\zeta$ -Basis hinzugefügt.

### 9.2.2. Ergebnisse

Die in dieser Studie untersuchten 15 Reaktionen sind in Tabelle (9.1) bereits vorgestellt worden. In den Tabellen (E.11) und (E.12) sowie (E.13) und (E.14) sind die verschiedenen MP2-, MP2-R12-, CCSD-, CCSD(R12)-, CCSD(T)- und CCSD(T)(R12)–Grundzustandsenergien für die an den Reaktionen beteiligten Moleküle angegeben, die in den aug-cc-pV(T+d)Z und aug-cc-pV(Q+d)Z Basissätzen berechnet wurden. Die aus diesen Grundzustandsenergien auf triple- $\zeta$ - und quadruple- $\zeta$ -Niveau berechneten Reaktionsenergien werden zunächst mit experimentellen Daten verglichen. Hierfür ist die Differenz ( $\Delta E_{\text{Calc}} - \Delta E_{\text{Exp}}$ ) der auf theoretischem Weg berechneten und den experimentellen Reaktionsenergien in Tabelle (E.16) und (E.18) aufgelistet. Die Ergebnisse auf triple- und quadruple- $\zeta$ -Niveau sind sowohl für die konventionellen als auch für die entsprechenden R12–Modelle in Abbildung (E.11) und (9.8) graphisch dargestellt. Die MP2-, CCSD- und CCSD(T)–Grundzustandsenergien, die in einer aug-cc-pV(5+d)Z Basis berechnet wurden finden sich in Tabelle (E.15).

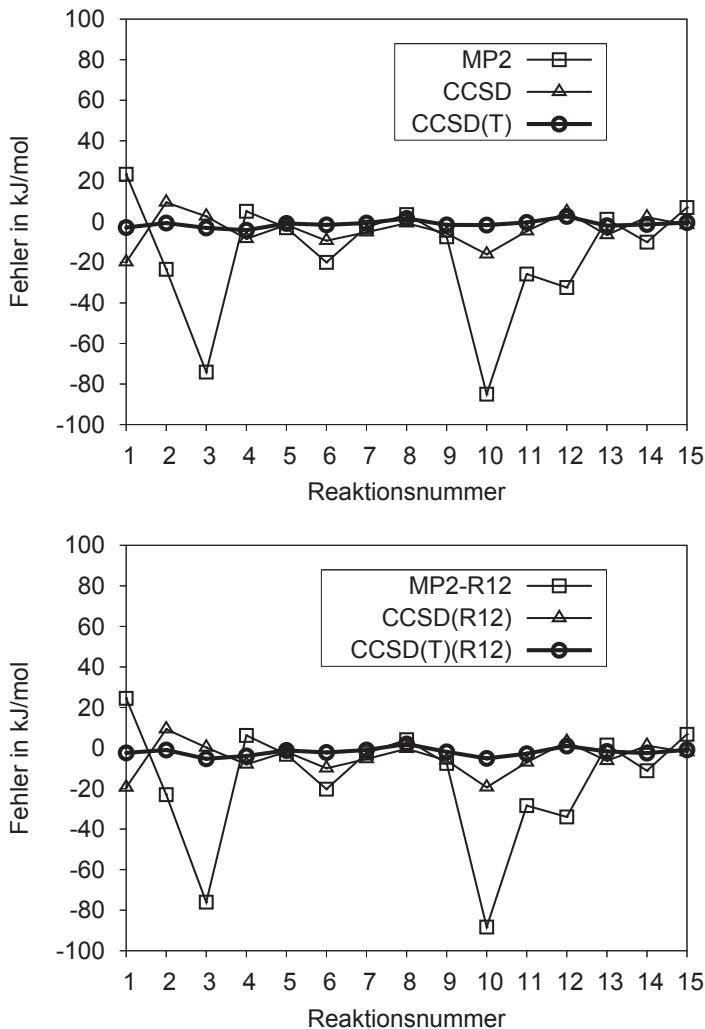


Abbildung 9.8.: Auftragung der Reaktionsenergiedifferenzen ( $\Delta E_{\text{Calc}} - \Delta E_{\text{Exp}}$ ) auf aug-cc-pV(Q+d)Z Niveau zwischen theoretisch berechneten und experimentellen Reaktionsenergien in kJ/mol.

Zunächst fällt auf, dass auf MP2-R12–Niveau für Reaktion 3 und 10 sehr ungenaue Resultate mit Fehlern von bis zu 81 kJ/mol (triple- $\zeta$ -Basis) beziehungsweise 88 kJ/mol (quadruple- $\zeta$ -Basis) erhalten werden. Für die Reaktionen 1, 2, 6, 11 und 12 sinken die Abweichungen auf bis zu 24 kJ/mol (triple- $\zeta$ -Basis) und 28 kJ/mol (quadruple- $\zeta$ -Basis) ab. Nichtsdestotrotz sind diese Abweichungen nach wie vor viel zu groß, da sie etwa sieben mal größer als die experimentelle Ungenauigkeit von näherungsweise  $\pm 4$  kJ/mol sind. Geht man zum konventionellen MP2–Modell über, so sieht die Situation sehr ähnlich aus, da die MP2–Abweichungen vom Experiment sich in der gleichen Größenordnung wie beim MP2–R12–Modell bewegen. Die Abweichungen beider Modelle sind zufälligerweise in der triple- $\zeta$ -Basis etwas kleiner als die in der quadruple- $\zeta$ -Basis. Das bedeutet, dass für eine genaue Beschreibung der hier untersuchten Reaktionsenergien sowohl das MP2– als auch das MP2–R12–Modell nicht geeignet sind.

Das in der Hierarchie nächst höhere CCSD(R12)–Modell führt hingegen zu wesentlich genaueren Reaktionsenergien als das MP2–R12–Modell. Hier wird für Reaktion 1 eine maximale Abweichung zum Experiment von 21 kJ/mol (triple- $\zeta$ -Basis) und 20 kJ/mol (quadruple- $\zeta$ -Basis) beobachtet. Erneut werden sehr ähnliche Ergebnisse auch für das konventionelle CCSD–Modell erhalten. Der methodische Fehler ist also größer als der Basissatzfehler. Das bedeutet, dass der Fehler, der durch die Beschränkung des  $n$ –Elektronenraums durch den Abbruch der Reihenentwicklung des Cluster–Operators  $\hat{T}$  nach den Zweifachanregungsoperatoren eingeführt wird, größer als der Fehler, der durch die Beschränkung der Einelektronenbasis resultiert, ist. Eine Ausnahme bildet Reaktion 10. Hier ist der aug-cc-pV(T+d)Z/CCSD–Fehler mit 0.8 kJ/mol sehr klein im Vergleich zum CCSD(R12)–Fehler, der 9.2 kJ/mol beträgt. Geht man jedoch zur quadruple- $\zeta$ -Basis über, so ändert sich der konventionelle CCSD–Fehler auf 16.0 kJ/mol und wird damit im Vergleich zur triple- $\zeta$ -Basis auch sehr groß. Dieses Verhalten zeigt, dass der relativ kleine aug-cc-pV(T+d)Z/CCSD–Fehler durch eine Fehlerkompensation zu erkären ist.

Nach Hinzufügung der Triples–Korrekturen wird ein erneutes Absinken des maximalen Fehlers für das CCSD(T)(R12)–Modell auf triple- $\zeta$ –Niveau bei 5.1 kJ/mol, hier für Reaktion 11, beobachtet. Des Weiteren treten für die Reaktionen 1, 4, 9 und 10 Abweichungen von mehr als 4 kJ/mol auf. Geht man zu den Abweichungen über, die in dem aug-cc-pV(Q+d)Z Basissatz berechnet wurden, so liegt der maximale Fehler mit 5.3 kJ/mol für Reaktion 3. Abweichungen von mehr als 3 kJ/mol werden hingegen nur bei Reaktion 4 und 10 beobachtet. Vergleicht man die CCSD(T)(R12) Abweichungen zum Experiment, die in der aug-cc-pV(T+d)Z Basis berechnet wurden, mit denen des konventionellen CCSD(T)–Modells in der gleichen Basis, so fällt auf, dass die Werte des R12–Modells mit Schwankungen von bis zu 1.5 kJ/mol im Bereich des konventionellen CCSD(T)–Modells oder sogar näher als dieses am Experiment liegen. Geht man zu der quadruple- $\zeta$ -Basis über, so liegen die CCSD(T)(R12)– und CCSD(T)–Abweichungen zum Experiment erneut, mit Schwankungen von bis zu 2.5 kJ/mol, sehr nahe beieinander. Da der Fehler des Experiments jedoch bei  $\pm 4$  kJ/mol liegt, kann an dieser Stelle keine Aussage mehr darüber getroffen werden, inwieweit welches Modell sich zur Beschreibung der Reaktionsenergien besser eignen könnte, da beide innerhalb der experimentellen Fehlertoleranz liegen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Fehleranalyse für beide Basissätze und alle untersuchten ab-initio-Modelle finden sich in Tabelle (E.17) und (E.19). Zunächst fällt auf, dass sich alle Fehler und Standardabweichungen der konventionellen MP2-, CCSD- und CCSD(T)-Modelle in der gleichen Größenordnung wie die ihrer entsprechenden R12-Varianten MP2-R12, CCSD(R12) und CCSD(T)(R12) befinden. Beispielsweise sinken für die aug-cc-pV(Q+d)Z Basis die mittleren absoluten Fehler und die Standardabweichungen von 22.5 und 30.7 kJ/mol für das MP2-R12- über 6.7 und 7.8 kJ/mol für das CCSD(R12)- zu 2.3 und 2.0 kJ/mol für das CCSD(T)(R12)-Modell ab. Das entspricht einer schrittweisen Erniedrigung des mittleren absoluten Fehlers von einem Faktor von 3 sowie im Fall der Standardabweichung einem Faktor von 4. Auf CCSD(T)(R12)-Niveau liegt der absolute mittlere Fehler in beiden untersuchten Basissätzen im Bereich der experimentellen Ungenauigkeit. Das bedeutet, dass das CCSD(T)(R12)-Modell im Rahmen der in dieser Studie untersuchten Reaktionen zu sehr genauen Reaktionsenergien führt.

Für einen ausführlichen Vergleich der verschiedenen CCSD(T)- und CCSD(T)(R12)-Ergebnisse sind diese für sämtliche der verwendeten Basissätze in Tabelle (E.20) im Vergleich zum Experiment aufgelistet. In den Vergleich wurden auch extrapolierte Reaktionsenergien auf aug-cc-pV(T+d)Z/aug-cc-pV(Q+d)Z sowie auf aug-cc-pV(Q+d)Z/aug-cc-pV(5+d)Z Niveau miteinbezogen. Die zugehörigen Ergebnisse der Fehleranalyse finden sich in Tabelle (E.21). Wie erwartet liefern die CCSD(T)-Reaktionsenergien, die mit der quintuple- $\zeta$ -Basis berechnet wurden, die besten Resultate. Auch die Reaktionsenergien, die über eine aug-cc-pV(Q+d)Z/aug-cc-pV(5+d)Z Extrapolation berechnet wurden, liegen, bis auf Reaktion 11, bei der eine Abweichung von 6.3 kJ/mol beobachtet wird, sehr gut am Experiment. Nichtsdestotrotz liefern die CCSD(T)-Reaktionsenergien, die in einer aug-cc-pV(Q+d)Z Basis berechnet wurden, durchgängig die beste Beschreibung des Experiments für die untersuchten 15 Reaktionen und sind auch bei der Fehleranalyse nahezu mit den entsprechenden Fehlern aus der Analyse der aug-cc-pV(5+d)Z Reaktionsenergie-differenzen identisch. Die aug-cc-pV(T+d)Z/CCSD(T)-Reaktionsenergien hingegen liefern im Vergleich zu den Ergebnissen in den anderen Basissätzen die schlechteste Beschreibung des Experiments. Das bedeutet, dass im Rahmen der in dieser Studie untersuchten Reaktionen auf triple- $\zeta$ -Niveau an Stelle von CCSD(T)- besser gleich CCSD(T)(R12)-Rechnungen durchgeführt werden sollten. Der Vergleich der aug-cc-pV(T+d)Z/aug-cc-pV(Q+d)Z extrapolierten CCSD(T)-Reaktionsenergiendifferenzen mit den aug-cc-pV(T+d)Z/CCSD(T)(R12)-Daten zeigt, dass hier einmal das eine und dann das andere Verfahren zu Reaktionsenergien führt, die näher am Experiment liegen. Die Fehleranalyse zeigt, dass für beide Verfahren der absolute mittlere Fehler und die Standardabweichung sehr nahe beieinander liegen, während der mittlere (-2.4 kJ/mol und -0.5 kJ/mol) und maximale absolute Fehler (7.3 kJ/mol und 5.1 kJ/mol) sich deutlich voneinander unterscheiden.

Insgesamt kann auch bei genauerer Betrachtung der CCSD(T)- und CCSD(T)(R12)-Ergebnisse in den verschiedenen Basissätzen für die untersuchten Reaktionsenergien unter Berücksichtigung der experimentellen Ungenauigkeit von  $\pm 4$  kJ/mol keine Aussage darüber getroffen werden, welches Modell sich besser zur genauen Beschreibung des Experiments eignet, da im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeit beide untersuchten

Modelle innerhalb der Toleranzgrenze liegen. Generell kann man davon ausgehen, dass die extrapolierten aug-cc-pV(Q+d)Z/aug-cc-pV(5+d)Z Reaktionsenergien am nächsten am CCSD(T)-Basissatzlimit liegen. Ein Vergleich mit diesen Reaktionsenergien als Referenz sollte also eine bessere Aussage als bisher über die Qualität der verschiedenen CCSD(T)- und CCSD(T)(R12)-Rechnungen ermöglichen. Die entsprechenden Vergleichsdaten inklusive Fehleranalyse finden sich in Tabelle (E.22) und (E.23).

Es wird schnell deutlich, dass analog zum Vergleich mit den experimentellen Reaktionsenergien, auch hier die CCSD(T)-Ergebnisse, die in einer aug-cc-pV(T+d)Z Basis berechnet wurden, nicht ausreichend sind, um zu genauen Reaktionsenergien zu gelangen. In der gleichen Basis werden alle Fehler des konventionellen CCSD(T)- beim Übergang zum CCSD(T)(R12)-Modell reduziert, weshalb in dieser Basis die R12-Variante dem konventionellen Modell vorzuziehen ist. Dennoch ist die Beschreibung der Reaktionsenergien in einer triple- $\zeta$ -Basis, auch unter Zuhilfenahme von R12-Beiträgen, nicht ausreichend. Dies liegt zum Teil an den unzureichenden Beschreibung des Hartree-Fock-Zustands der an der jeweiligen Reaktion beteiligten Moleküle, da dieser in einer triple- $\zeta$ -Basis noch nicht konvergiert ist. Beispielsweise kann der relativ große aug-cc-pV(T+d)Z/CCSD(T)(R12)-Fehler von 9.9 kJ/mol (Reaktion 10) auf nur 3.5 kJ/mol reduziert werden, wenn anstelle der triple- $\zeta$ - die entsprechenden aug-cc-pV(5+d)Z Hartree-Fock-Grundzustandsenergien, von denen man annehmen kann, dass diese bereits konvergiert sind, verwendet werden. Gleiches gilt auch für Reaktion 11, hier kann unter Verwendung der quintuple- $\zeta$ -Hartree-Fock-Grundzustandsenergien der für die untersuchten Reaktionen größte aug-cc-pV(T+d)Z/CCSD(T)(R12)-Fehler von 11.4 kJ/mol um fast die Hälfte auf 6.2 kJ/mol gesenkt werden. Ein Vergleich zwischen den Reaktionsenergiedifferenzen aus Tabelle (E.22) und (E.24) zeigt, dass alle aug-cc-pV(T+d)Z/CCSD(T)(R12)-Fehler der untersuchten Reaktionen sich durch die Verwendung der quintuple- $\zeta$ -Hartree-Fock-Energien, bis auf Reaktion 14 verbessern lassen.

In Abbildung (9.9) sind die Differenzen zwischen den berechneten Reaktionsenergien in einer quadruple- und quintuple- $\zeta$ -Basis und den extrapolierten Referenzdaten abgebildet. Erneut führen die aug-cc-pV(5+d)Z/CCSD(T)-Rechnungen zu den genauesten Reaktionsenergien. Diese Art von Rechnungen sind jedoch aus technischen Gründen für größere Moleküle nicht mehr praktikabel, weshalb man oft gezwungen ist auf kleinere Basissätze auszuweichen. Im Vergleich zu den aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T)-Ergebnissen fällt auf, dass die aug-cc-pV(T+d)Z/aug-cc-pV(Q+d)Z extrapolierten Reaktionsenergien in den meisten Fällen zu einer Verbesserung der Reaktionsenergie führen. Eine Ausnahme sind dabei Reaktion 2, 5, 6, 7, 13 und 15, wobei die Abweichung im Vergleich zum aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T) sich im Bereich von 1 bis 2 kJ/mol bewegen. Betrachtet man hingegen die aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T)(R12)-Ergebnisse im Vergleich zum extrapolierten aug-cc-pV(Q+d)Z/aug-cc-pV(5+d)Z Basissatzlimit, so fällt auf, dass diese bereits nahezu zum Basissatzlimit konvergiert sind. Größere Abweichungen treten lediglich bei Reaktion 1 und 11 auf, für die jedoch auch auf quintuple- $\zeta$ -Niveau Abweichungen in der gleichen Größenordnung beobachtet werden.

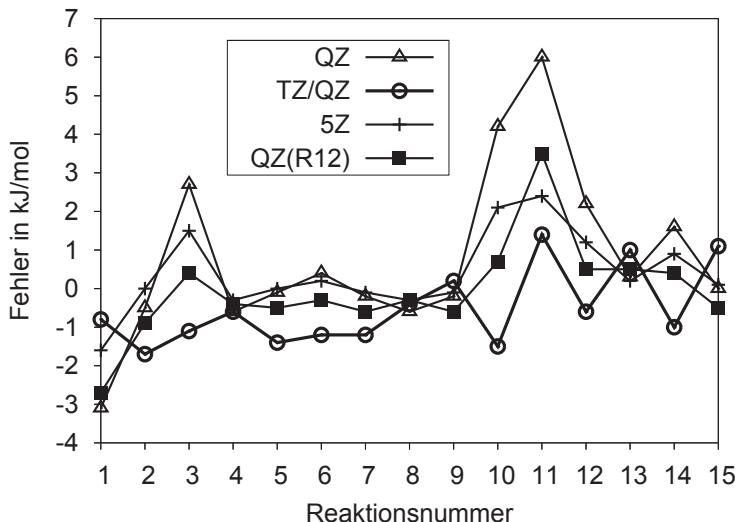


Abbildung 9.9.: Auftragung der Reaktionsenergiedifferenzen ( $\Delta E_{\text{Calc}} - \Delta E_{\text{Ref}}$ ) auf aug-cc-pV(Q+d)Z und aug-cc-pV(5+d)Z Niveau zwischen theoretisch berechneten und aug-pV(Q+d)Z/aug-cc-pV(5+d)Z extrapolierten Reaktionsenergien in kJ/mol.

### 9.2.3. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde anhand von 15 chemischen Reaktionen untersucht, inwieweit das CCSD(T)(R12)-Modell sich zur Vorhersage genauer Reaktionsenergien eignet. Dazu wurden sowohl MP2- als auch CCSD-, CCSD(T)- und MP2-R12- und CCSD(R12)-Reaktionsenergien in triple- und quadruple- $\zeta$ -Basissätzen berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Für die experimentellen Reaktionenthalpien wurden Temperatur- und Nullpunktsschwingungskorrekturen durchgeführt und diese auf Reaktionsenergien bei null Kelvin umgerechnet. Hierdurch wird eine Vergleich mit den auf ab-initio-Weg berechneten Daten ermöglicht.

Dabei konnte gezeigt werden, dass sowohl die konventionellen MP2- und CCSD-Modelle als auch ihre entsprechenden R12-Varianten MP2-R12 und CCSD(R12) sich nicht zur genauen Beschreibung der untersuchten Reaktionsenergien eignen, da die gefundenen Abweichungen zum Experiment sehr groß sind. Besonders auf CCSD-Niveau fällt auf, dass der dominierende Fehler nicht durch die Beschränkung der Einelektronenbasis verursacht wird, sondern durch die Beschränkung der berücksichtigten Anregungen. Aus einer Feh-

leranalyse der ermittelten aug-cc-pV(T+d)Z und aug-cc-pV(Q+d)Z Reaktionsenergiedifferenzen konnte ermittelt werden, dass sowohl auf aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T)– als auch auf CCSD(T)(R12)–Niveau die genauesten Reaktionsenergien im Vergleich zum Experiment berechnet wurden. Da die experimentelle Ungenauigkeit im Bereich von  $\pm 4$  kJ/mol liegt, konnte allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, welches der beiden Modelle sich besser zur Vorhersage von Reaktionsenergien im Rahmen der hier untersuchten Reaktionen eignet. Nichtsdestotrotz konnte gezeigt werden, dass besonders auf triple- $\zeta$ -Niveau eine CCSD(T)(R12)– einer CCSD(T)–Rechnung vorzuziehen ist.

Da bisher die verbesserte Basissatzkonvergenz der CCSD(T)(R12)–Näherung im Vergleich zum konventionellen CCSD(T)–Modell nicht nachgewiesen werden konnte, wurden aug-cc-pV(5+d)Z/CCSD(T)–Rechnungen durchgeführt und das CCSD(T)–Basissatzlimit durch aug-cc-pV(Q+d)Z/aug-cc-pV(5+d)Z Extrapolationen abgeschätzt. Diese Reaktionsenergien wurden mit den bisher berechneten CCSD(T)– und CCSD(T)(R12)–Reaktionsenergien verglichen. Zusätzlich wurden in diesen Vergleich auch aug-cc-pV(T+d)Z/aug-cc-pV(Q+d)Z extrapolierte CCSD(T)–Reaktionsenergien miteinbezogen, die oft zu genauen Ergebnissen, nahe am Basissatzlimit, führten. Der Vergleich dieser extrapolierten Reaktionsenergien mit direkt berechneten aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T)–Reaktionsenergien zeigt jedoch, dass die (TZ/QZ) Extrapolation nicht immer zu einer Verbesserung der Ergebnisse führt.

Es konnte gezeigt werden, dass die berechneten aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T)(R12)–Reaktionsenergien bereits nahezu zum Basissatzlimit konvergiert sind, während die entsprechenden aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T)–Resultate mehrere recht große Abweichungen aufweisen. Die aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T)(R12)–Rechnungen kosten nicht erheblich mehr an Rechenzeit wie die des konventionellen CCSD(T) in der selben Basis. Sie führen jedoch zu einer Genauigkeit der Ergebnisse, die nahezu der einer aug-cc-pV(5+d)Z/CCSD(T)–Rechnung, die deutlich zeitaufwendiger ist, entspricht. Damit ist die CCSD(T)(R12)–Näherung einer konventionellen aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T)–Rechnung prinzipiell vorzuziehen.

Es wird darauf hingewiesen, dass die aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T)(R12)–Reaktionsenergien in direkter Konkurrenz zu extrapolierten (TZ/QZ) CCSD(T)–Reaktionsenergien stehen, die im Rahmen der in dieser Studie untersuchten Reaktionen, von ähnlicher Genauigkeit sind. In diesem Zusammenhang besteht jedoch Hoffnung, dass die Verwendung von anderen Korrelationsfaktoren als dem interelektronische Abstand  $r_{12}$ , bereits in einer triple- $\zeta$ -Basis mit der CCSD(T)(R12)–Näherung Grundzustandsenergien berechnet werden können, die in Bezug auf die Genauigkeit einer CCSD(T)–Rechnung in einer quintuple- $\zeta$ -Basis gleich kommen. An Stelle des interelektronischen Abstands kann beispielsweise eine Slater–Funktion gemäß Gleichung (3.23) verwendet werden [112]. Auf MP2–Niveau ist bereits bekannt, dass die Verwendung von Korrelationsfaktoren gemäß Gleichung (3.23) und (3.24), zu sehr guten Grundzustandsenergien führt [111]. Des Weiteren sollten Rechnungen unter Verwendung dieser neuen Korrelationsfaktoren zu wesentlich genaueren Ergebnissen als bisher führen, wenn die verwendeten Basen entsprechend

nachoptimiert werden, da diese bisher nur für konventionelle Berechnungen von Korrelationsenergien oder auf diesen basierende Extrapolationen optimiert wurden [111].

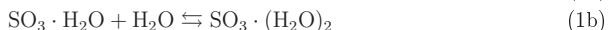
Im Rahmen dieser Studie wurde gezeigt, dass die relativ großen CCSD(T)(R12)–Fehler in aug-cc-pV(T+d)Z Basissätzen zum Teil auf in dieser Basis noch nicht konvergierte Hartree–Fock–Grundzustandsenergien zurückzuführen sind. Deshalb sollte zukünftig die getrennte Berechnung von Hartree–Fock– und CCSD(T)(R12)–Grundzustandsenergien unter Verwendung der neuen Korrelationsfaktoren in verschiedenen Basissätzen die beste Strategie zur Berechnung hochgenauer Reaktionsenergien sein. Beispielsweise könnten aug-cc-pV(Q+d)Z Hartree–Fock–Grundzustandsenergien als Grundlage für aug-cc-pV(T+d)Z/CCSD(T)(R12)–Reaktionsenergien unter Verwendung der neuen Korrelationsfaktoren dienen.

## 9.3. Berechnung der elektronischen Bindungsenergie des $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ Dimers

In diesem Abschnitt wird die Berechnung der elektronischen Bindungsenergie des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  von der Waals Komplexes beschrieben, von welchem vermutet wird, dass er eine wichtige Rolle bei der Bildung von Schwefelsäure in der Atmosphäre spielt. Neben konventionellen MP2- und Coupled-Cluster-Verfahren wurden zur genauen Erfassung der elektronischen Bindungsenergie auch die um den R12-Ansatz erweiterten MP2-R12- und CCSD(T)(R12)-Methoden eingesetzt [147].

### 9.3.1. Motivation

Generell ist die Aufklärung möglicher Reaktionsmechanismen von chemischen Reaktionen keine triviale Aufgabe. Beispielsweise verläuft die Bildung von Schwefelsäure in der Atmosphäre höchstwahrscheinlich über den Mechanismus [176–179]



Ziel dieser Studie ist es, die Untersuchungen von Olzmann *et al.* [180] bezüglich der Fragestellung, ob dieser Mechanismus in der Tat als realistisch angesehen werden kann, durch theoretische Untersuchungen zu unterstützen. Dabei wird davon ausgegangen, dass bei der Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  der van der Waals Komplex  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  eine wichtige Rolle spielen kann.

In kinetischen Experimenten [176, 178, 179] konnte gezeigt werden, dass das Geschwindigkeitsgesetz zur Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erster Ordnung in  $\text{SO}_3$  und zweiter Ordnung in  $\text{H}_2\text{O}$  verläuft. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  zeigt eine negative Temperaturabhängigkeit und die aus  $k_{\text{obs}}$  bestimmte Aktivierungsenergie  $E_{\text{a(obs)}}$  liegt bei  $\approx -52$  kJ/mol  $\approx -13$  kcal/mol [178, 179].

Quantenchemische Studien [177, 181] deuten bei der Untersuchung des Energie-Reaktionsprofils der Reaktionen (1a) bis (1d) darauf hin, dass die Reaktion (1c) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, und dass Reaktion (1d) sehr viel schneller als die Rückreaktion (–1c) verläuft. Zu diesem Schluss kamen auch Experimentatoren wie Jayne *et al.* [179]. Genähert können die Reaktionen (1c) und (1d) demnach als



behandelt werden und das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von Schwefelsäure gemäß

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_{1c}^*[SO_3 \cdot (H_2O)_2] \quad (9.10)$$

formuliert werden. Setzt man des Weiteren für den  $SO_3 \cdot (H_2O)_2$  Komplex Quasistationarität [182] voraus, so gilt

$$\frac{d[SO_3 \cdot (H_2O)_2]}{dt} \approx 0. \quad (9.11)$$

Das bedeutet,  $SO_3 \cdot (H_2O)_2$  wird als reaktives Zwischenprodukt behandelt, dessen Konzentration im Vergleich zu den anderen Reaktanden gering ist. Geht man weiterhin davon aus, dass das Gleichgewicht (1a) nicht vom Gleichgewicht (1b) beeinflusst wird, so kann die Konzentration des  $SO_3 \cdot (H_2O)_2$  Komplexes zu

$$[SO_3 \cdot (H_2O)_2] = \frac{K_{1a}k_{1b}^*}{k_{-1b}^* + k_{1c}^*} [SO_3][H_2O]^2 \quad (9.12)$$

berechnet werden, wobei mit  $K_{1a}$  die Gleichgewichtskonstante von Reaktion (1a) bezeichnet wird. Setzt man unter der Annahme, dass  $k_{-1b}^* \gg k_{1c}^*$  ist, das Ergebnis aus Gleichung (9.12) in Gleichung (9.10) ein, so kann das Geschwindigkeitsgesetz zur Bildung von Schwefelsäure gemäß

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = K_{1a} \frac{k_{1b}^*}{k_{-1b}^*} k_{1c}^* [H_2O]^2 [SO_3] = k_{obs} [H_2O]^2 [SO_3] \quad (9.13)$$

formuliert werden. Aufgrund des exothermen Charakters von Reaktion (1b) und (1c) wird davon ausgegangen, dass für diese Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten chemische Aktivierungsbedingungen herrschen. Deshalb wurden die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten mit einem (\*) gekennzeichnet.

Gleichung (9.13) liefert einen theoretischen Ausdruck für die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$ . Daraus kann ein theoretischer Ausdruck für die gemessene Aktivierungsgesnergie  $E_{a(obs)}$  gemäß

$$E_{a(obs)} \equiv RT^2 \frac{d \ln k_{obs}}{dT} = \Delta H_{1a}^0 + E_{a(1b)}^* - E_{a(-1b)}^* + E_{a(-1c)}^* \quad (9.14)$$

erhalten werden.  $\Delta H_{1a}^0$  ist die Standardreaktionsenthalpie von Reaktion (1a) und mit  $E_{a(i)}^*$  werden die Aktivierungsgesnergien für die entsprechenden Reaktionen i bezeichnet. Es ist bekannt, dass chemische Reaktionen, die unter Aktivierungsbedingungen verlaufen, oft sehr kleine Aktivierungsgesnergien  $E_{a(i)}^*$  aufweisen [183]. Unter dieser Voraussetzung wird die experimentelle Aktivierungsgesnergie  $E_{a(obs)}$  von dem Beitrag  $\Delta H_{1a}^0$  dominiert, welcher seinerseits von der elektronischen Bindungsenergie  $D_e = -\Delta E(0K)$  gemäß

$$-\Delta H_{1a}^0(T) = D_e + \Delta \Delta U(0K \rightarrow T) + \Delta ZPVE + RT \quad (9.15)$$

dominiert wird. Die Temperatur- und Nullpunktschwingungskorrekturen hierzu sind in Analogie zu Abschnitt (9.2) mit  $\Delta \Delta U$  und  $\Delta ZPVE$  bezeichnet worden.

Durch die sehr genaue Berechnung der elektronischen Bindungsenergie des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Dimers kann nach Gleichung (9.15) eine Abschätzung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{1a}^0$  vorgenommen werden. Dies ermöglicht eine Teilanalyse der Aktivierungsenergien aus Gleichung (9.14) und eine genauere Vorhersage von  $k_{\text{obs}}$ . Eine zuverlässige Vorhersage von  $\Delta H_{1a}^0$  trägt deshalb zum Verständnis der negativen Temperaturabhängigkeit von  $k_{\text{obs}}$  und zur Verifizierung des angenommenen Reaktionsmechanismus bei.

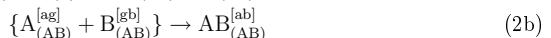
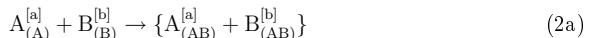
### 9.3.2. Vorgehensweise

Die in dieser Studie verwendete Vorgehensweise zur Abschätzung einer sehr genauen Bindungsenergie des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Dimers orientiert sich an der Arbeit von Klopper *et al.* [184] für das Wasser-Dimer.

Es wird eine spezielle Notation für die verschiedenen Geometrien der Monomere und des Dimers verwendet, die in den verschiedenen Tabellen jeweils in Klammern angegeben ist. Mit „A“ und „B“ wird die optimierte Geometrie des  $\text{SO}_3$  und des  $\text{H}_2\text{O}$  Monomers abgekürzt. Für die optimierte Geometrie des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Komplexes wird die Abkürzung „AB“ verwendet. Des Weiteren wird die Kennzeichnung „Fix“ verwendet, wenn die Geometrie des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Komplexes durch eine Geometrieeoptimierung mit der Einschränkung, dass die Minimumstrukturen der Monomere beibehalten werden, erhalten wurde.

Die Durchführung einer „counterpoise“-(CP)-Korrektur [185–188] ist notwendig, um den „Basissatzsuperpositionsfehler“-(BSSE)-Fehler [185–188] möglichst klein zu halten, der als Differenz zwischen den Ergebnissen mit und ohne CP-Korrektur definiert ist. Der Buchstabe „G“ kennzeichnet, dass eines der beiden das Dimer aufbauenden Fragmente als „Geisterfragment“ im Rahmen einer CP-Korrektur behandelt wurde. Das bedeutet beispielsweise, dass bei der Notation „GB“ basierend auf der optimierten Geometrie „AB“ das  $\text{SO}_3$  im Dimer als „Geisterfragment“, also ohne Ladung aber mit den gleichen Basisfunktionen wie „A“ hinzugefügt wurde.

Unter Verwendung der oben beschriebenen Notation kann die Bildung des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Komplexes in zwei Teilschritte gemäß



unterteilt werden. Die Basis wird dabei mit kleinen Buchstaben im oberen Index- und die Geometrie im unteren Indexfeld angegeben. Die Energiedifferenzen aus Reaktion (2a) und (2b)

$$\Delta E_1 = E(\text{A}_{(\text{AB})}^{[a]}) + E(\text{B}_{(\text{AB})}^{[b]}) - E(\text{A}_{(A)}^{[a]}) - E(\text{B}_{(B)}^{[b]}) \quad (9.16)$$

$$\Delta E_2 = E(\text{AB}_{(\text{AB})}^{[ab]}) - E(\text{A}_{(\text{AB})}^{[ag]}) - E(\text{B}_{(\text{AB})}^{[gb]}) \quad (9.17)$$

$$D_e = -\Delta E_1 - \Delta E_2 \quad (9.18)$$

addieren sich zur CP-korrigierten Gesamtbindungsenergie  $D_e$  des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Komplexes auf.  $\Delta E_1$  beschreibt dabei die Energie, die aufgewendet werden muss, um die  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  Fragmente aus der Minimumstruktur in die Geometrie des Dimers zu deformieren und wird deshalb als Gesamt deformationsenergie bezeichnet.  $\Delta E_2$  wird hingegen als „vertikale“ Wechselwirkungsenergie bezeichnet. Sie erfasst die Energiedifferenz zwischen dem Komplex und seinen Fragmenten, wobei diese exakt die gleiche Geometrie wie der Komplex haben.

Die Strukturoptimierung der Monomere  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  sowie des Dimers  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  wurden auf RI-MP2-Niveau [133, 134] unter Verwendung der def2-QZVPP Basis von Weigend *et al.* [189] mit dem Programm paket TURBOMOLE [132] durchgeführt. Dabei wurden nur die Valenzelektronen korreliert und die Elektronen der Rumpforbitale (1s für O und 1s2s2p für S) als „eingefroren“ behandelt. Für fast alle der im Folgenden beschriebenen Methoden wurde die „frozen core“-Näherung verwendet. Ist dies nicht der Fall, so wird darauf im Text explizit hingewiesen. Die Geometriedaten der Monomere und des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Komplexes finden sich in Tabelle (E.26), das Dimer ist in Abbildung (9.10) dargestellt.

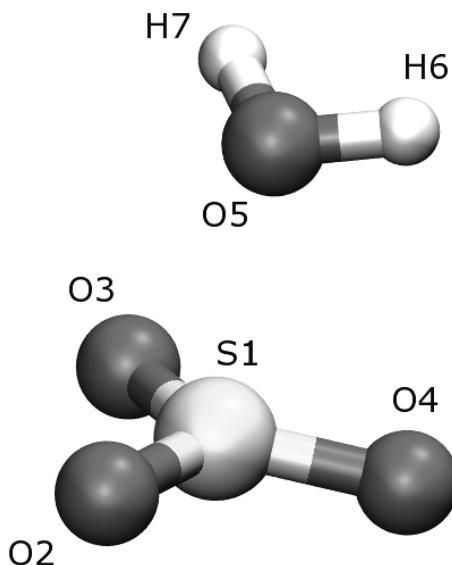


Abbildung 9.10.: Das  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Dimer. Die zugehörigen Strukturdaten finden sich in Tabelle (E.26)

Eine lokale TURBOMOLE-Version wurde zur Berechnung von RI-MP2-R12-Grundzustandsenergien [190] im Rahmen von Ansatz 1 und Näherung A verwendet. Hierfür wurden spezielle Orbital- und Auxiliarbasen eingesetzt, deren Konstruktion in Anhang (F) ausführlich beschrieben wird. Die berechneten Grundzustandsenergien finden sich in Tabelle (E.27).

Im RI-MP2-R12-Modul werden verschiedene Typen der RI-Näherung verwendet. Die Implementierung basiert auf dem MP2-R12-Modell, welches von Kloppen und Samson [47] im DALTON-Programmpaket verfügbar gemacht wurde, und die Verwendung von Auxiliarbasen ermöglicht. Dies beinhaltet zur Berechnung der Mehrelektronenvielzentrenintegrale bereits eine klassische RI-Näherung. Im RI-MP2-R12-Modul wird an dieser Stelle die Orbitalbasis gleich der Auxiliarbasis gesetzt. Diese RI-Näherung wird im Folgenden als „R12-spezifische“ RI-Näherung bezeichnet. Im RI-MP2-R12-Modul werden zusätzliche RI-Näherungen zur Berechnung von Zweielektronenvierzentrenintegralen über die Operatoren  $\frac{1}{r_{12}}$ ,  $r_{12}$  und den Kommutator  $[r_{12}, t_1]$  eingeführt [103, 133, 134, 190]. Die RI-Näherung für die Coulomb-Integrale ist bereits im konventionellen MP2-Teil des Programms [103, 133, 134] verfügbar. Dafür gibt es speziell optimierte Auxiliarbasissätze [191]. Um die „R12-spezifische“ RI-Näherung, für die es keine speziell optimierten Auxiliarbasissätze gibt, von den hier verwendeten RI-Näherungen zu unterscheiden, wurde von Manby *et al.* [45, 192] die Verwendung des Begriffs „density fitting“-(DF) vorgeschlagen. Der RI-Fehler des RI-MP2-R12 wurde am Beispiel der Monomere  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  mittels MP2-R12-Vergleichsrechnungen [47], welche mit dem DALTON-Programmpaket [126] durchgeführt wurden, überprüft und sind in Tabelle (E.27) aufgelistet. Dabei wurde die gleiche Orbitalbasis wie für die RI-MP2-R12-Rechnungen verwendet.

Die Berechnung der CCSD(T)(R12)-Grundzustandsenergien [122, 123] wurden im Rahmen von Ansatz 1 und Näherung B [47] mit dem DALTON-Programmpaket [126] für das  $\text{SO}_3$  Monomer durchgeführt, um dessen Deformationsenergie zu bestimmen. Verwendet wurde eine aug-cc-pV(Q+d)Z Orbitalbasis von Dunning *et al.* [20, 159] und eine vollständig dekontrahierte aug-cc-pV(5+d)Z Basis als Auxiliarbasis [47]. Zur Bestimmung der Deformationsenergie des  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküls wurde die Potentialfläche von Polyansky *et al.* [193] verwendet.

Des Weiteren wurden für alle Moleküle konventionelle CCSD(T)-Grundzustandsenergien [124] mit dem MOLPRO-Programmpaket [194–198] berechnet. Verwendet wurden hierfür sowohl der aug-cc-pV(Q+d)Z als auch der aug-cc-pCVTZ Basissatz von Dunning *et al.* [20, 159, 199]. Die CCSD(T)-Rechnungen bei denen die aug-cc-pCVTZ Basis verwendet wurde, wurden sowohl mit als auch ohne die „frozen core“-Näherung durchgeführt, um eine Abschätzung der Effekte, die durch die Berücksichtigung der Rumpfelektronen bei der Berechnung der Elektronenkorrelationsenergie erzeugt werden, zu erhalten. Diese Ergebnisse finden sich in Tabelle (E.29) und (E.30). Zusätzlich wurden zur Abschätzung relativistischer Effekte sowohl der Darwin- als auch der Massengeschwindigkeitsterm [4] auf Hartree-Fock-Niveau berechnet.

### 9.3.3. Ergebnisse

Die Deformationsenergie der Monomere  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  wurde zu 0.24 und 4.72 kJ/mol auf RI-MP2(FC)/def2-QZVPP Niveau bestimmt. Ausgehend von der optimierten RI-MP2-Minimumstruktur kann die Deformationsenergie beider Monomere auch auf einem experimentellen oder höheren ab-initio Niveau unter Vermeidung von weiteren aufwendigen Geometrieoptimierungen bestimmt werden. Hierfür wird näherungsweise davon ausgegangen, dass die Deformation beider Monomere der auf RI-MP2-Niveau berechneten Deformation entspricht.

Durch Addition der mittels RI-MP2 berechneten Deformation zur Minimumstruktur konnte für  $\text{H}_2\text{O}$ , unter Verwendung der analytischen PTJ2-Potentialfläche von Polyansky *et al.* [193] eine Deformationsenergie von 0.24 kJ/mol berechnet werden, die mit der RI-MP2-Deformationsenergie identisch ist. Da es für das  $\text{SO}_3$  Molekül keine analytische Potentialfläche gibt, muss die zugehörige Deformationsenergie auf eine andere Weise bestimmt werden. Zunächst wurde die Minimumstruktur auf CCSD(T)(R12)-Niveau zu  $R_{\text{SO}} = 142.20 \text{ pm}$  bestimmt. Dazu wurden, unter Verwendung von drei verschiedenen SO-Abständen, die entsprechenden Grundzustandsenergien berechnet, die sich in Tabelle (E.28) finden, und durch eine Parabel angefittet. Das Minimum dieser Parabel entspricht dem optimalen SO-Abstand. Danach wurde zu dieser Minimumstruktur die auf RI-MP2-Niveau berechnete Deformation hinzugefügt und basierend auf dieser veränderten Geometrie eine erneute CCSD(T)(R12)-Rechnung durchgeführt. Aus der Differenz der CCSD(T)(R12)-Energien zwischen der Minimumstruktur (-623.208 666  $E_h$ ) und der deformierten Struktur (-623.206 852  $E_h$ ) ergibt sich eine Deformationsenergie von 4.76 kJ/mol.

Aus den CCSD(T)-Ergebnissen, die in einer aug-cc-pCVTZ Basis mit und ohne Hinzunahme der Rumpforbitale durchgeführt wurden und in Tabelle (E.30) aufgelistet sind, wurde der Beitrag der Rumpfkorrelation sowie relativistischer Effekte auf eine Absenkung der Deformationsenergie um etwa 0.07 kJ/mol abgeschätzt. Damit ergibt sich für  $\text{SO}_3$  eine Deformationsenergie von 4.69 kJ/mol und eine Gesamtdeformationsenergie  $\Delta E_1 = 4.93 \text{ kJ/mol}$ .

Im Gegensatz zur Deformationsenergie  $\Delta E_1$  kann bei der Berechnung der „vertikalen“ Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_2$  auch eine Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_2^{\text{Fix}}$  berechnet werden, die ungleich null ist.  $\Delta E_2^{\text{Fix}}$  ist analog zu  $\Delta E_2$  aus Gleichung (9.18) definiert. Der Unterschied zu  $\Delta E_2$  liegt darin, dass man zur Berechnung von  $\Delta E_2^{\text{Fix}}$  von einer Fixierung der Minimumstrukturen der Monomerfragmente im  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Komplex ausgeht. Die einzelnen Beiträge zur Berechnung von  $\Delta E_2$  und  $\Delta E_2^{\text{Fix}}$  sind in Tabelle (9.2) aufgelistet. Der größte Beitrag resultiert dabei aus CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z Rechnungen aus Tabelle (E.29) am Komplex und den Fragmenten, wobei nur die Valenzelektronen korreliert wurden. Die Basissatzkorrektur wurde als Differenz zwischen MP2/aug-cc-pV(Q+d)Z und RI-MP2-R12-Ergebnissen, die beide unter Verwendung der „frozen core“-Näherung berechnet wurden, abgeschätzt. Diese Art der Abschätzung wird in der Literatur auch als

MP2-Limit-Korrektur [154] bezeichnet. Die Rumpfkorrelationskorrekturen wurden als Differenz zwischen CCSD(T)/aug-cc-pCVTZ Grundzustandsenergien, die mit und ohne die „frozen core“-Näherung berechnet wurden, erhalten. Die zugehörigen Daten finden sich inklusive der relativistischen Beiträge auf Hartree–Fock–Niveau in Tabelle (E.30). Die relativistischen Korrekturen wurden als Differenz zwischen dem Darwin– und Massengeschwindigkeitsterm berechnet. Damit können die „vertikalen“ Wechselwirkungsenergien  $\Delta E_2$  und  $\Delta E_2^{\text{Fix}}$  zu  $-45.74 \text{ kJ/mol}$  und  $-37.08 \text{ kJ/mol}$  bestimmt werden.

Tabelle 9.2.: Einzelne Beiträge zur Bindungsenergie des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Komplexes in  $\text{kJ/mol}$ .  
 $\Delta E_2$  entspricht der Gesamtwechselwirkungsenergie der vollständig relaxierten Struktur und  $\Delta E_2^{\text{Fix}}$  entspricht der Wechselwirkungsenergie der optimierten Struktur, welche unter erzwungener Fixierung der Geometrien der Monomere erhalten wurde.

| Beitrag                    | Methode        | Basis              | $\Delta E_2^{\text{Fix}}$ | $\Delta E_2$ |
|----------------------------|----------------|--------------------|---------------------------|--------------|
| Valenzkorrelationsenergie  | CCSD(T)(FC)    | aug-cc-pV(Q+d)Z    | -35.82                    | -44.07       |
| Basissatzkorrektur         | RI-MP2-R12(FC) | speziell (siehe F) | -1.51                     | -2.06        |
| Rumpfkorrelationskorrektur | CCSD(T)(Full)  | aug-cc-pCVTZ       | -0.03                     | -0.01        |
| relativistische Korrektur  | Hartree–Fock   | aug-cc-pCVTZ       | +0.28                     | +0.40        |
| Gesamtbeitrag              |                |                    | -37.08                    | -45.74       |

Auffallend ist, dass die CP–Korrektur auf MP2/aug-cc-pV(Q+d)Z Niveau zu  $2.2 \text{ kJ/mol}$  berechnet wurde, während sie auf RI-MP2-R12–Niveau nur noch zu  $0.22 \text{ kJ/mol}$  bestimmt werden konnte. Das bedeutet, dass der „Basissatzsuperpositionsfehler“–(BSSE)–Fehler durch Verwendung von explizit korrelierten Wellenfunktionen um eine Größenordnung reduziert wurde.

Zur Berechnung von  $\Delta E_1$  und  $\Delta E_2$  wurden verschiedene ab-initio–Methoden und eine analytische Potentialfläche für  $\text{H}_2\text{O}$  verwendet. Außerdem wurde für die Berechnung von  $\Delta E_1$  angenommen, dass die Deformation der Fragmente  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  der mittels RI-MP2/def2-QZVPP berechneten Deformation entspricht. Das bedeutet, dass die Summe aus  $\Delta E_1$  und  $\Delta E_2$  nicht zwingend als die „optimale“ Bindungsenergie  $D_e = -\Delta E$  angesehen werden kann. Der Vorgehensweise aus Ref. [184] folgend wird deshalb die elektronische Energiedifferenz  $\Delta E$

$$\Delta E(x) = \Delta E_2^{\text{Fix}} + (\Delta E_2 - \Delta E_2^{\text{Fix}}) x + \Delta E_1 x^2 \quad (9.19)$$

als Funktion der Deformationskoordinate  $x$  dargestellt. Dabei wird angenommen, dass zwischen den beiden Extremfällen  $x = 0$ , und  $x = 1$  das optimale  $x_{\text{opt}}$  liegt, das durch Minimierung von  $\Delta E(x)$  erhalten wird und der besten Abschätzung von  $\Delta E$  entspricht. Für den Fall  $x = 0$  gilt, dass die optimale Geometrie der Monomere festgehalten wird. Damit wird  $\Delta E(x) = \Delta E_2^{\text{Fix}}$ . Für den Fall  $x = 1$  ist die Geometrie des  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3$  Komplexes vollständig relaxiert und es gilt  $\Delta E(x) = \Delta E_1 + \Delta E_2$ . Unter Verwendung von  $\Delta E_1 = 4.93 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta E_2^{\text{Fix}} = -37.08 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta E_2 = -45.74 \text{ kJ/mol}$ , konnte ein  $x_{\text{opt}} = 0.88$

berechnet werden. Daraus ergab sich  $\Delta E = -40.88 \text{ kJ/mol}$ . Zum Vergleich wurde  $\Delta E$  auch für den Extremfall  $x = 1$  zu  $-40.81 \text{ kJ/mol}$  berechnet. Dies zeigt, das im Fall des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Komplexes die Optimierung der Deformationskoordinate  $x$  keinen großen Effekt ausübt. Damit ergibt sich insgesamt eine elektronische Bindungsenergie  $D_e$  von  $40.88 \text{ kJ/mol}$ .

Prinzipiell ist es schwierig der berechneten elektronischen Bindungsenergie einen Fehlerbalken zuzuordnen. Beispielsweise sind Geometrie–Relaxationseffekte jenseits des RI-MP2/def2-QZVPP nur schwer zugänglich. Selbiges gilt auch für Korrelationsenergien jenseits des CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z. Außerdem wurden bei der Bestimmung von  $\Delta E_2$  und  $\Delta E_2^{\text{Fix}}$  die verschiedenen Beiträge aus Tabelle (9.2) aufaddiert. Dieses Verfahren beinhaltet auch eine Fehlerquelle, da nicht klar ist, ob diese Beiträge tatsächlich additiv behandelt werden dürfen. In Bezug auf  $\Delta E_2$  liegt der Beitrag, der aus den Triples–Korrekturen resultiert bei  $0.7 \text{ kJ/mol}$  und der Beitrag der Basissatzkorrektur bei  $2 \text{ kJ/mol}$ , während die relativistischen Korrekturen zu  $0.4 \text{ kJ/mol}$  berechnet wurden. Der Mittelwert dieser Beiträge ist  $1 \text{ kJ/mol}$  und wird als Fehlerbalken für die elektronische Bindungsenergie verwendet.

Die elektronische Bindungsenergie des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Komplexes ist damit zu  $D_e = (40.9 \pm 1) \text{ kJ/mol}$  bestimmt worden.

### 9.3.4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurde die elektronische Bindungsenergie des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  van der Waals Komplexes unter Verwendung von MP2–, RI-MP2–, RI-MP2-R12–, CCSD(T)– und CCSD(T)(R12)–Verfahren zu  $D_e = (40.9 \pm 1) \text{ kJ/mol}$  berechnet. Ausgehend von dieser Bindungsenergie führten Olzmann und Welz Temperatur– und Nullpunktsschwingungskorrekturen durch und bestimmten die gesuchte Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{1a}^0(298\text{K})$  zu  $-34.7 \pm 4 \text{ kJ/mol}$  ( $-8.3 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ ) [147].

Dieses Ergebnis bestätigt die Vermutung, dass die Gleichgewichtsreaktion (1a) maßgeblich an der Bildung von Schwefelsäure in der Atmosphäre beteiligt ist. Durch die möglichst genaue Bestimmung von  $\Delta H_{1a}^0$  konnte erschlossen werden, dass dieses den größten Beitrag zur gemessenen Aktivierungsenergie  $E_{a(\text{obs})}$  liefert, die bei  $\approx -13 \text{ kcal/mol}$  liegt und gemäß Gleichung (9.14) berechnet werden kann. Damit bleiben etwa  $5 \text{ kcal/mol}$  für die restlichen Aktivierungsenergien der Reaktionen (1b) und (1c) übrig. Basierend auf diesem Ergebnis können zukünftige Studien zur Analyse dieser Aktivierungsenergien durchgeführt werden.

# 10. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Näherungsmodell zur Berechnung von CCSD-R12-Grundzustandsenergien unter Verwendung von Auxiliarbasisfunktionen im Rahmen von Ansatz 1 erfolgreich entwickelt [122]. Beginnend mit Basissätzen von quadrupole- $\zeta$ -Qualität liefert die sogenannte CCSD(R12)-Näherung Grundzustandsenergien von nahezu identischer Qualität wie das vollständige CCSD-R12-Modell. Nach Miteinbeziehung von Triples-Korrekturen in Analogie zum CCSD(T)-Modell konnte durch Untersuchung von Reaktionsenergien gezeigt werden, dass sich die CCSD(T)(R12)-Näherung zur Berechnung von sehr genauen Reaktionsenergien nahe am Basissatzlimit eignet [123]. Angesichts der Arbeiten von Ten-no [112] und Tew *et al.* [111, 200] ist zu erwarten, dass auch bei CC-R12-Modellen die Verwendung neuer Korrelationsfaktoren, wie beispielsweise  $r_{12} \exp(-\gamma r_{12})$  anstelle des linearen R12-Ansatzes, zu einer erheblichen Verbesserung des Konvergenzverhaltens führt.

Durch die vorliegende Arbeit wurde erstmals die Berechnung von CC2-Anregungsenergien unter Verwendung von explizit korrelierten Wellenfunktionen im Rahmen der Ansätze 1 und 2 mit Auxiliarbasisfunktionen möglich [115]. Anhand von Teststudien konnte gezeigt werden, dass die Verwendung des linearen R12-Ansatzes zur Berechnung von CC2-R12-Anregungsenergien nicht wie vermutet zu einem beschleunigten Basissatzkonvergenzverhalten führt. Durch eine Analyse der einzelnen Beiträge zu den CC2-R12-Anregungsenergien konnte gezeigt werden, dass deren Konvergenzverhalten im Vergleich zum konventionellen CC2-Modell auf eine unausgewogene Beschreibung der Doubles-Beiträge zum Grund- und angeregten Zustand zurückzuführen ist. Die Stabilisierung des angeregten Zustands durch die R12-Beiträge ist deutlich geringer als die des Grundzustands. Es konnte gezeigt werden, dass dies besonders für  $\pi \leftarrow \sigma$ -Übergänge von Molekülen wie beispielsweise BH der Fall ist, da in deren Grundzustandskonfiguration nur  $\sigma$ -Orbitale besetzt sind, die zum Aufbau der R12-Paarfunktionen verwendet werden. Aus Symmetriegründen können diese R12-Paarfunktionen nicht zu den untersuchten Übergängen beitragen. Die aus diesen Erkenntnissen gezogene Schlussfolgerung, dass die Implementierung neuer R12-Paarfunktionen, die sowohl besetzte als auch virtuelle Orbitale berücksichtigen, zu einer deutlichen Verbesserung des Konvergenzverhaltens von Anregungsenergien führen sollte, konnte bereits bestätigt werden [146]. Damit dient die in der vorliegenden Studie geleistete Vorbereitung als wichtige Grundlage zur systematischen Erweiterung des CC2-R12-Modells zur Berechnung von höheren molekularen Eigenschaften sowie als Grundlage zur systematischen Erschließung der in der CC-Hierarchie höher stehenden CC-Modelle im Rahmen der CC-R12- und CC-R12-Antwort-Theorie. Es existieren bereits erste Ergebnisse für CCSD(R12)-Anregungsenergien [201].



## A. Abkürzungen

|                     |  |
|---------------------|--|
| AO                  | Atomorbital  |
| BSSE                | Basissatzsuperpositionsfehler  |
| CC                  | Coupled-Cluster  |
| CCS, CCSD, CCSDT    | Coupled-Cluster-Modell mit bis zu Einfach- (Singles), Zweifach- (Doubles) bzw. Dreifachanregungen (Triples) im Clusteroperator   |
| CCSD-R12, CCSDT-R12 | CCSD- und CCSDT-Modell mit explizit korrelierten Wellenfunktionen  |
| CCSD(R12)           | Näherungsmodell zu CCSD-R12  |
| CCSD(T)             | CCSD-Modell mit störungstheoretischer Behandlung der Triples-Amplituden, wobei die konvergierten CCSD-Singles- und -Doubles-Amplituden zum Aufbau der Triples-Amplituden verwendet werden. |
| CCSD(T)-R12         | CCSD-R12-Modell mit störungstheoretischer Behandlung der Triples-Amplituden gemäß der CCSD(T)-Näherung   |
| CCSD(T)(R12)        | Näherungsmodell zu CCSD(T)-R12   |
| CCSD[T]             | CCSD-Modell mit störungstheoretischer Behandlung der Triples-Amplituden, wobei die konvergierten CCSD-Doubles-Amplituden zum Aufbau der Triples-Amplituden verwendet werden.               |
| CCSD[T]-R12         | CCSD-R12-Modell mit störungstheoretischer Behandlung der Triples-Amplituden gemäß der CCSD[T]-Näherung   |
| CCSD[T](R12)        | Näherungsmodell zu CCSD[T]-R12   |
| CC2, CC3            | Störungstheoretisch motivierte Näherungen zu CCSD und CCSDT  |
| CC2-R12             | CC2-Modell mit explizit korrelierten Wellenfunktionen  |
| CI                  | Configuration interaction (Konfigurationswechselwirkung)   |
| CIS, CISD           | Konfigurationswechselwirkung im Raum der bezüglich Hartree-Fock einfach bzw. zweifachangeregten Slaterdeterminanten  |
| FCI                 | Full-CI  |
| CI-R12              | CI-Modell mit explizit korrelierten Wellenfunktionen   |
| CP                  | counterpoise   |
| DFT                 | Dichtefunktionaltheorie  |
| GTO                 | Gauß type orbital  |
| HF                  | Hartree-Fock   |
| MO                  | Molekülorbital   |
| MP2                 | Möller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung   |
| MP2-R12             | MP2-Modell mit explizit korrelierten Wellenfunktionen resolution of the identity   |
| RI                  | MP2-R12-Modell mit RI-Näherung   |
| RI-MP2-R12          | self consistent field  |
| SCF                 |  |

## B. Explizite Ausdrücke für das CC2-R12–Modell

Tabelle B.1.: Explizite Ausdrücke für die CC2-Grundzustandsvektorfunktionen  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai}^G + \Omega_{ai}^H + \Omega_{ai}^I + \Omega_{ai}^J$  und  $\Omega_{ajb} = \Omega_{ajb}^E + \Omega_{ajb}^F$ . Die Indices  $\alpha, \beta, \dots$  stehen hier für Atomorbitalbasisfunktionen. Coulomb-Integrale werden mit  $g_{rs}^{pq}$  bezeichnet und sind als  $g_{rs}^{pq} = \langle \phi_r(1)\phi_s(2)|\frac{1}{r_{12}}|\phi_p(1)\phi_q(2) \rangle$  definiert. Die  $T_1$  Ähnlichkeitstransformierten Basisfunktionen  $\phi_i$  und  $\tilde{\phi}_a$  sind in Gleichungen (4.47) und (4.48) definiert.

|                 |   |                  |   |
|-----------------|---|------------------|---|
| $\Omega_{ai}$   |   | $\Omega_{ajb}$   |   |
| $\Omega_{ai}^G$ | $= \sum_{cdk} (2t_{cd}^{ik} - t_{cd}^{ki}) g_{ka}^{dc}$   | $\Omega_{ajb}^E$ | $= (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j) t_{ab}^{ij}$ |
| $\Omega_{ai}^H$ | $= - \sum_{dkl} (2t_{ad}^{kl} - t_{ad}^{lk}) g_{lk}^{ai}$   | $\Omega_{ajb}^F$ | $= g_{ab}^{ij}$   |
| $\Omega_{ai}^I$ | $= \sum_{ck} (2t_{ac}^{ik} - t_{ac}^{ki}) \hat{f}_{kc}$   |                  |   |
| $\Omega_{ai}^J$ | $= \hat{f}_{ai}$  |                  |   |
| $\hat{f}_{kc}$  | $= f_{kc} + \sum_{bj} (2g_{kj}^{cb} - g_{jk}^{cb}) t_b^j$   |                  |   |
| $\hat{f}_{ai}$  | $= f_{ai} + (\epsilon_a - \epsilon_i) t_a^i + \sum_{kc} (2g_{ak}^{\bar{c}} - g_{\bar{a}k}^{\bar{c}}) t_c^k$ |                  |   |
|                 |   |                  |   |

Tabelle B.2.: Explizite Ausdrücke der R12-Beiträge der CC2-R12-Grundzustandsvektorfunktionen  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai}^{CC2} + \Omega_{ai}^{G'} + \Omega_{ai}^{H'} + \Omega_{ai}^{I'}$  und  $\Omega_{aibj} = \Omega_{aibj}^{CC2} + \Omega_{aibj}^{E'''} + \Omega_{aibj}^{E''} + \Omega_{aibj}^{E'}$  und  $\Omega_{kilj} = \Omega_{kilj}^{E'} + \Omega_{kilj}^{E''} + \Omega_{kilj}^{E'''} + \Omega_{kilj}^{F'}$  für die verschiedenen Ansätze. Integrale über den interelektronischen Abstand werden mit  $r_{rs}^{pq}$  bezeichnet und sind als  $r_{rs}^{pq} = \langle \phi_r(1)\phi_s(2) | r_{12} | \phi_p(1)\phi_q(2) \rangle$  definiert. Für die Definition der Coulomb-Integrale  $g_{rs}^{pq}$  siehe Tabelle (B.1). Überlappungsintegrale werden mit  $S_{pq}$  bezeichnet. Die  $\hat{T}_1$  Ähnlichkeitstransformierten Basisfunktionen  $\tilde{\phi}_i$  und  $\tilde{\phi}_a$  sind in Gleichungen (4.47) und (4.48) definiert. Die Matrizen  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{C}$  sind in Gleichungen (4.44) und (4.42) definiert und sind für Ansatz 1 und 2 verschieden. Ihre expliziten Ausdrücke finden sich in Tabelle (B.3).

---

 Ansatz 1:  $\hat{w}_{12} = (1 - \hat{P}_1)(1 - \hat{P}_2)r_{12}$ 


---

| $\Omega_{ai}$   | $\Omega_{aibj}$            | $\Omega_{kilj}$   |
|---|----------------------------|---|
| $\Omega_{ai}^{G'} = \sum_{klm} y_{kl}^{im} (V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl}$ | $\Omega_{aibj}^{E'''} = 0$ | $\Omega_{kilj}^{E'} = \sum_{mn} B_{kl,mn}^{(ij)} c_{mn}^{ij}$ |
| $\Omega_{ai}^{H'} = 0$  |                            | $\Omega_{kilj}^{E''} = 0$                                     |
| $\Omega_{ai}^{I'} = 0$  |                            | $\Omega_{kilj}^{F'} = \tilde{V}_{kl}^{ij}$                    |

$$\begin{aligned} y_{kl}^{im} &= 2c_{kl}^{im} - c_{kl}^{mi} \\ \tilde{V}_{kl}^{ij} &= \delta_{ik}\delta_{jl} - \hat{P}_{kl}^{ij} \sum_{pq'} r_{kl}^{pq'} g_{pq'}^{ij} + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} g_{pq}^{ij} \\ (V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl} &= S_{\tilde{a}k}\delta_{lm} - \sum_{pq'} r_{pq'}^{kl} g_{\tilde{a}m}^{pq'} - \sum_{pq'} r_{pq'}^{lk} g_{m\tilde{a}}^{pq'} + \sum_{pq} r_{pq}^{kl} g_{\tilde{a}m}^{pq} \end{aligned}$$

---

 Ansatz 2:  $\hat{w}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)r_{12}$ 


---

| $\Omega_{ai}$   | $\Omega_{aibj}$   | $\Omega_{kilj}$  |
|---|---|--|
| $\Omega_{ai}^{G'} = \sum_{klm} y_{kl}^{im} (V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl}$         | $\Omega_{aibj}^{E'''} = \sum_{kl} C_{ab,kl}^{(ij)} c_{kl}^{ij}$ | $\Omega_{kilj}^{E'} = \sum_{mn} B_{kl,mn}^{(ij)} c_{mn}^{ij}$  |
| $\Omega_{ai}^{H'} = -\sum_{mnkl} y_{mn}^{lk} \sum_{p'} r_{ap'}^{mn} g_{lk}^{ip'}$ |   | $\Omega_{kilj}^{E''} = \sum_{ab} C_{kl,ab}^{(ij)} t_{ab}^{ij}$ |
| $\Omega_{ai}^{I'} = \sum_{kmn} y_{mn}^{ik} \sum_{p'} r_{ap'}^{mn} g_{p'k}^{ip'}$  |   | $\Omega_{kilj}^{F'} = \tilde{V}_{kl}^{ij}$                     |

$$\begin{aligned} \hat{g}_{lk}^{\tilde{i}p'} &= g_{lk}^{\tilde{i}p'} - \sum_j g_{lk}^{\tilde{i}j} S_{jp'} \\ \hat{g}_{p'k} &= \sum_{cl} (2g_{kl}^{p'c} - g_{lk}^{p'c}) t_c^l - \sum_j \sum_{cl} (2g_{kl}^{jc} - g_{lk}^{jc}) t_c^l S_{jp'} \\ \tilde{V}_{kl}^{ij} &= \delta_{ik}\delta_{jl} - \hat{P}_{kl}^{ij} \sum_{mq'} r_{kl}^{\tilde{m}q'} g_{mq'}^{ij} + \sum_{mn} r_{kl}^{\tilde{m}\tilde{n}} g_{mn}^{ij} \\ (V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl} &= S_{\tilde{a}k}\delta_{lm} - \sum_{mq'} r_{mq'}^{kl} g_{\tilde{a}m}^{mq'} - \sum_{mq'} r_{mq'}^{lk} g_{m\tilde{a}}^{mq'} + \sum_{mn} r_{mn}^{kl} g_{\tilde{a}m}^{mn} \end{aligned}$$

---

 $\hat{w}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)(1 - \hat{V}_1 \hat{V}_2)r_{12}$ 


---

$$\begin{aligned} \hat{g}_{lk}^{\tilde{i}p'} &= g_{lk}^{\tilde{i}p'} - \sum_p g_{lk}^{\tilde{i}p} S_{pp'} \\ \hat{g}_{p'k} &= \sum_{cl} (2g_{kl}^{p'c} - g_{lk}^{p'c}) t_c^l - \sum_p \sum_{cl} (2g_{kl}^{pc} - g_{lk}^{pc}) t_c^l S_{pp'} \\ \tilde{V}_{kl}^{ij} &= \delta_{ik}\delta_{jl} - \hat{P}_{kl}^{ij} \sum_{mq'} r_{kl}^{\tilde{m}q'} g_{mq'}^{ij} + \sum_{mn} r_{kl}^{\tilde{m}\tilde{n}} g_{mn}^{ij} - \sum_{ab} r_{kl}^{ab} g_{ab}^{ij} \\ (V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl} &= S_{\tilde{a}k}\delta_{lm} - \sum_{mq'} r_{mq'}^{kl} g_{\tilde{a}m}^{mq'} - \sum_{mq'} r_{mq'}^{lk} g_{m\tilde{a}}^{mq'} + \sum_{mn} r_{mn}^{kl} g_{\tilde{a}m}^{mn} - \sum_{cd} r_{cd}^{kl} g_{\tilde{a}m}^{cd} \end{aligned}$$


---

Tabelle B.3.: Explizite Ausdrücke der Matrizen  $\mathbf{X}$ ,  $\mathbf{C}$  und  $\mathbf{B}$  im Rahmen der verschiedenen Ansätze.

---

 Ansatz 1:  $\hat{\mathbf{w}}_{12} = (1 - \hat{P}_1)(1 - \hat{P}_2)r_{12}$ 


---

$$\begin{aligned} X_{kl,mn}^{mn} &= s_{kl}^{mn} - \sum_{pq'}(r_{kl}^{pq'} t_{pq'}^{mn} + r_{lk}^{pq'} t_{pq'}^{mn}) + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} \\ C_{kl,ab}^{(ij)} &= 0 \\ B_{kl,mn}^{(ij)} &= \frac{1}{2}(T_{kl,mn} + T_{mn,kl}) + \frac{1}{2}(\varepsilon_k + \varepsilon_l + \varepsilon_m + \varepsilon_n - 2\varepsilon_i - 2\varepsilon_j)X_{kl,mn} \\ &\quad + \frac{1}{2}(Q_{kl,mn} + Q_{mn,kl}) - \frac{1}{2}(P_{kl,mn} + P_{mn,kl}) \end{aligned}$$


---

$$\begin{aligned} s_{kl}^{mn} &= \langle \varphi_k(1)\varphi_l(2) | r_{12}^2 | \varphi_m(1)\varphi_n(2) \rangle \\ t_{pq}^{rs} &= \langle \varphi_p(1)\varphi_q(2) | [\hat{t}_1 + \hat{t}_2, r_{12}] | \varphi_r(1)\varphi_s(2) \rangle \\ K_q^p &= \langle \varphi_q(1) | \hat{k}_1 | \varphi_p(1) \rangle \\ p_{pq}^{mn} &= \sum_{r'}(K_p^{r'} r_{r'q}^{mn} + K_q^{r'} r_{pr'}^{mn}) \\ T_{kl,mn} &= \delta_{km}\delta_{nl} - \sum_{pq'}(r_{kl}^{pq'} t_{pq'}^{mn} + r_{lk}^{pq'} t_{pq'}^{mn}) + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} \\ Q_{kl,mn} &= \sum_{r'}(X_{kl,r'n} K_{r'}^m + X_{kl,mr'} K_{r'}^n) \\ P_{kl,mn} &= \sum_{p'q'} r_{kl}^{p'q'} p_{p'q'}^{mn} - \sum_{pq'} r_{kl}^{pq'} p_{pq'}^{mn} - \sum_{p'q} r_{kl}^{p'q} p_{p'q}^{mn} + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} p_{pq}^{mn} \end{aligned}$$


---

Ansatz 2:  $\hat{\mathbf{w}}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)r_{12}$ 


---

$$\begin{aligned} [2] X_{kl,mn} &= s_{kl}^{mn} - \sum_{iq'}(r_{kl}^{iq'} t_{iq'}^{mn} + r_{lk}^{iq'} t_{iq'}^{mn}) + \sum_{ij} r_{kl}^{ij} t_{ij}^{mn} \\ [2] C_{kl,ab}^{(ij)} &= -t_{kl}^{ab} + (\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_i - \varepsilon_j)r_{kl}^{ab} + \sum_{p'}(K_p^{q'} r_{p'l}^{ab} - r_{kl}^{p'b} K_{p'}^a) \\ &\quad + \sum_{q'}(K_l^{q'} r_{kq'}^{ab} - r_{kl}^{aq'} K_{q'}^b) \\ [2] B_{kl,mn}^{(ij)} &= \frac{1}{2}(T_{kl,mn} + T_{mn,kl}) + \frac{1}{2}(\varepsilon_k + \varepsilon_l + \varepsilon_m + \varepsilon_n - 2\varepsilon_i - 2\varepsilon_j)X_{kl,mn} \\ &\quad + \frac{1}{2}(Q_{kl,mn} + Q_{mn,kl}) - \frac{1}{2}(P_{kl,mn} + P_{mn,kl}) \end{aligned}$$


---

$$\begin{aligned} T_{kl,mn} &= \delta_{km}\delta_{nl} - \sum_{iq'}(r_{kl}^{iq'} t_{iq'}^{mn} + r_{lk}^{iq'} t_{iq'}^{mn}) + \sum_{ij} r_{kl}^{ij} t_{ij}^{mn} \\ Q_{kl,mn} &= \sum_{r'}(X_{kl,r'n} K_{r'}^m + X_{kl,mr'} K_{r'}^n) \\ P_{kl,mn} &= \sum_{p'q'} r_{kl}^{p'q'} p_{p'q'}^{mn} - \sum_{iq'} r_{kl}^{iq'} p_{iq'}^{mn} - \sum_{p'j} r_{kl}^{p'j} p_{p'j}^{mn} + \sum_{ij} r_{kl}^{ij} p_{ij}^{mn} \end{aligned}$$


---

$$\hat{\mathbf{w}}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)(1 - \hat{V}_1 \hat{V}_2)r_{12}$$


---

$$\begin{aligned} X_{kl,mn} &= [2] X_{kl,mn} - \sum_{ab} r_{kl}^{ab} r_{ab}^{mn} \\ C_{kl,ab}^{(ij)} &= [2] C_{kl,ab}^{(ij)} - (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)r_{kl}^{ab} \\ B_{kl,mn}^{(ij)} &= [2] B_{kl,mn}^{(ij)} - \sum_{ab} [2] C_{kl,ab}^{(ij)} r_{mn}^{ab} - \sum_{ab} [2] C_{ab,mn}^{(ij)} r_{kl}^{ab} \\ &\quad + \sum_{ab} r_{kl}^{ab}(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)r_{ab}^{mn} \end{aligned}$$


---

Tabelle B.4.: Explizite Ausdrücke der Transformation  $\rho = \mathbf{A}\vec{R}$  für das CC2-Modell. Dabei wird der Transformationsvektor  $\rho$  in die Komponenten  $\rho_{ai} = {}^1\rho_{ai}^G + {}^1\rho_{ai}^H + {}^1\rho_{ai}^I + {}^1\rho_{ai}^J + {}^2\rho_{ai}^G + {}^2\rho_{ai}^H + {}^2\rho_{ai}^I$  und  $\rho_{aibj} = {}^1\rho_{aibj}^F + {}^2\rho_{aibj}^E$  aufgeteilt. Ableitungen der  $\hat{T}_l$  transformierten Basisfunktionen  $\hat{\varphi}_i$  und  $\hat{\varphi}_a$  nach den Coupled-Cluster-Einfachanregungsamplituden  $t_{\mu_1}$  werden durch die Basisfunktionen  $\bar{\varphi}_i$  und  $\bar{\varphi}_a$ , die in Gleichungen (4.105) und (4.106) definiert sind berücksichtigt.

|                     |   |                     |   |
|---------------------|---|---------------------|---|
| ${}^1\rho_{ai}^G$   | $= \sum_{cdk} (2t_{cd}^{ik} - t_{cd}^{ki}) g_{k\bar{a}}^{dc}$   | ${}^2\rho_{ai}^G$   | $= \sum_{cdk} (2R_{cd}^{ik} - R_{cd}^{ki}) g_{k\bar{a}}^{dc}$                   |
| ${}^1\rho_{ai}^H$   | $= -\sum_{dkl} (2t_{ad}^{kl} - t_{ad}^{lk}) g_{l\bar{k}}^{di}$  | ${}^2\rho_{ai}^H$   | $= -\sum_{dkl} (2R_{ad}^{kl} - R_{ad}^{lk}) g_{l\bar{k}}^{di}$                  |
| ${}^1\rho_{ai}^I$   | $= \sum_{ck} (2t_{ac}^{ik} - t_{ac}^{ki}) \hat{f}_{kc}$   | ${}^2\rho_{ai}^I$   | $= \sum_{ck} (2R_{ac}^{ik} - R_{ac}^{ki}) \hat{f}_{kc}$                         |
| ${}^1\rho_{ai}^J$   | $= \hat{f}_{ai}$  | ${}^2\rho_{aibj}^E$ | $= R_{ab}^{ij} (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)$ |
| ${}^1\rho_{aibj}^F$ | $= g_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} + g_{\bar{a}\bar{b}}^{i\bar{j}} + g_{\bar{a}\bar{b}}^{j\bar{i}} + g_{\bar{a}\bar{b}}^{i\bar{j}}$ |                     |   |
| $\bar{f}_{kc}$      | $= \sum_{jb} (2g_{kj}^{cb} - g_{jk}^{cb}) R_b^j$  |                     |   |
| $\bar{f}_{ai}$      | $= \sum_b \hat{f}_{ab} R_b^i - \sum_j \hat{f}_{ji} R_a^i + \sum_{kc} (2g_{\bar{a}k}^{ic} - g_{\bar{a}k}^{ci}) R_c^k$        |                     |   |
| $\hat{f}_{ab}$      | $= \varepsilon_a \delta_{ab} + \sum_{kc} (2g_{ak}^{bc} - g_{ka}^{bc}) t_c^k$  |                     |   |
| $\hat{f}_{ji}$      | $= \varepsilon_i \delta_{ji} + \sum_{kb} (2g_{jk}^{ib} - g_{kj}^{ib}) t_b^k$  |                     |   |

Tabelle B.5.: Explizite Ausdrücke der R12-Beiträge der Transformation  $\rho = \mathbf{A}\vec{R}$  für das CC2-R12-Modell. Dabei wird der Transformationsvektor  $\rho$  in die Komponenten  $\rho_{ai} = \rho_{ai}^{CC2} + {}^1\rho_{ai}^{G'} + {}^1\rho_{ai}^{H'} + {}^1\rho_{ai}^{I'} + {}^2\rho_{ai}^{G'} + {}^2\rho_{ai}^{H'} + {}^2\rho_{ai}^{I'}$  und  $\rho_{aibj} = \rho_{aibj}^{CC2} + {}^2\rho_{aibj}^{E'''} + \rho_{aibj}^{F'}$  und  $\rho_{kilj} = {}^1\rho_{kilj}^{F'} + {}^2\rho_{kilj}^{E''} + {}^2\rho_{kilj}^{E'}$  aufgeteilt. Ableitungen der  $\hat{T}_1$  transformierten Basisfunktionen  $\tilde{\varphi}_i$  und  $\tilde{\varphi}_a$  nach den Coupled-Cluster-Einfachanregungsamplituden  $t_{\mu_1}$  werden durch die Basisfunktionen  $\bar{\varphi}_i$  und  $\bar{\varphi}_a$ , die in Gleichungen (4.105) und (4.106) definiert sind berücksichtigt. Die Definition der Intermediate  $(V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl}, \hat{g}_{lk}^{ijp'}$  und  $\hat{g}_{p'k}$  findet sich in Tabelle (B.2).

---


$$\text{Ansatz 1: } \hat{w}_{12} = (1 - \hat{P}_1)(1 - \hat{P}_2)r_{12}$$


---

$$\begin{aligned} {}^1\rho_{ai}^{G'} &= \sum_{klm} \tilde{c}_{kl}^{im} (V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl} & {}^2\rho_{ai}^{G'} &= \sum_{klm} \tilde{R}_{kl}^{im} (V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl} \\ {}^1\rho_{kilj}^{F'} &= \bar{V}_{kl}^{ij} & {}^2\rho_{kilj}^{E'} &= \sum_{mn} B_{kl,mn}^{(ij)} R_{mn}^{ij} \end{aligned}$$


---

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{kl}^{im} &= 2\bar{c}_{kl}^{im} - \bar{c}_{kl}^{mi} & \tilde{R}_{kl}^{im} &= 2R_{kl}^{im} - R_{kl}^{mi} \\ \bar{V}_{kl}^{ij} &= -\hat{P}_{kl}^{ij} \sum_{pq'} r_{kl}^{pq'} (\bar{g}_{pq'}^{ij} + \bar{g}_{pq'}^{ji}) + \sum_{pq} r_{kl}^{pq} (\bar{g}_{pq}^{ij} + \bar{g}_{pq}^{ji}) \end{aligned}$$


---

$$\text{Ansatz 2: } \hat{w}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)r_{12}$$


---

$$\begin{aligned} {}^1\rho_{ai}^{G'} &= \sum_{klm} \tilde{c}_{kl}^{im} (V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl} & {}^2\rho_{ai}^{G'} &= \sum_{klm} \tilde{R}_{kl}^{im} (V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl} \\ {}^1\rho_{ai}^{H'} &= -\sum_{mnk} \tilde{c}_{mn}^{ik} \sum_{p'} r_{ap'}^{mn} \hat{g}_{lk}^{ip'} & {}^2\rho_{ai}^{H'} &= -\sum_{mnkl} \tilde{R}_{mn}^{lk} \sum_{p'} r_{ap'}^{mn} \hat{g}_{lk}^{ip'} \\ {}^1\rho_{ai}^{I'} &= \sum_{kmn} \tilde{c}_{mn}^{ik} \sum_{p'} r_{ap'}^{mn} \bar{g}_{p'k}^{ip} & {}^2\rho_{ai}^{I'} &= \sum_{kmn} \tilde{R}_{mn}^{ik} \sum_{p'} r_{ap'}^{mn} \bar{g}_{p'k}^{ip} \\ {}^1\rho_{kilj}^{F'} &= \bar{V}_{kl}^{ij} & {}^2\rho_{aibj}^{E'''} &= \sum_{kl} C_{ab,kl}^{(ij)} R_{kl}^{ij} \\ & & {}^2\rho_{kilj}^{E''} &= \sum_{ab} C_{kl,ab}^{(ij)} R_{ab}^{ij} \\ & & {}^2\rho_{kilj}^{E'} &= \sum_{mn} B_{kl,mn}^{(ij)} R_{mn}^{ij} \end{aligned}$$


---

$$\begin{aligned} \bar{V}_{kl}^{ij} &= -\hat{P}_{ij}^{kl} \sum_{mq'} [r_{kl}^{\tilde{m}q'} \bar{g}_{mq'}^{ij} + r_{kl}^{\tilde{m}q'} (\bar{g}_{mq'}^{ij} + \bar{g}_{mq'}^{ji})] + \hat{P}_{ij}^{kl} \sum_{mn} (r_{kl}^{\tilde{m}\tilde{n}} \bar{g}_{mn}^{ij} + r_{kl}^{\tilde{m}\tilde{n}} \bar{g}_{mn}^{ji}) \\ \bar{g}_{p'k} &= \sum_{cl} (2g_{kl}^{p'c} - g_{lk}^{p'c}) R_c^l - \sum_j \sum_{cl} (2g_{kl}^{jc} - g_{lk}^{jc}) R_c^l S_{jp'} \end{aligned}$$


---

$$\hat{w}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)(1 - \hat{V}_1 \hat{V}_2)r_{12}$$


---

$$\begin{aligned} \bar{V}_{kl}^{ij} &= -\hat{P}_{ij}^{kl} \sum_{mq'} [r_{kl}^{\tilde{m}q'} \bar{g}_{mq'}^{ij} + r_{kl}^{\tilde{m}q'} (\bar{g}_{mq'}^{ij} + \bar{g}_{mq'}^{ji})] + \hat{P}_{ij}^{kl} \sum_{mn} (r_{kl}^{\tilde{m}\tilde{n}} \bar{g}_{mn}^{ij} + r_{kl}^{\tilde{m}\tilde{n}} \bar{g}_{mn}^{ji}) \\ &\quad - \hat{P}_{ij}^{kl} \sum_{ab} r_{kl}^{ab} (\bar{g}_{ab}^{ij} + \bar{g}_{ab}^{ji}) \\ \bar{g}_{p'k} &= \sum_{cl} (2g_{kl}^{p'c} - g_{lk}^{p'c}) R_c^l - \sum_p \sum_{cl} (2g_{kl}^{pc} - g_{lk}^{pc}) R_c^l S_{pp'} \end{aligned}$$


---

Tabelle B.6.: Definition der  $\hat{T}_1$  Transformationsmatrizen.  $\mathbf{C}$  bezeichnet die Matrix der Molekülorbitalkoeffizienten. Die Matrizen  $\mathbf{t}_1$  und  $\mathbf{R}_1$  sind durch Erweiterung der entsprechenden Amplituden auf die volle Dimension der Orbitalbasis definiert. Der Index  $\alpha$  wird hier für Atomorbitalfunktionen verwendet.

|                              |   |                              |   |
|------------------------------|---|------------------------------|---|
| $\Lambda^p$                  | $= \mathbf{C}(\mathbf{1} - \mathbf{t}_1^T)$                         | $\Lambda^h$                  | $= \mathbf{C}(\mathbf{1} + \mathbf{t}_1)$                         |
| $\Lambda_{\alpha i}^p$       | $= C_{\alpha i}$  | $\Lambda_{\alpha i}^h$       | $= C_{\alpha i} + \sum_b C_{\alpha b} t_b^i$                      |
| $\Lambda_{\alpha a}^p$       | $= C_{\alpha a} - \sum_j C_{\alpha j} t_a^j$                        | $\Lambda_{\alpha a}^h$       | $= C_{\alpha a}$  |
| $\bar{\Lambda}^p$            | $= -\mathbf{C}\mathbf{R}_1^T$                                       | $\bar{\Lambda}^h$            | $= \mathbf{C}\mathbf{R}_1$  |
| $\bar{\Lambda}_{\alpha i}^p$ | $= 0$   | $\bar{\Lambda}_{\alpha i}^h$ | $= \sum_b C_{\alpha b} R_b^i = \sum_b \Lambda_{\alpha b}^h R_b^i$ |
| $\bar{\Lambda}_{\alpha a}^p$ | $= -\sum_j C_{\alpha j} R_a^j = -\sum_j \Lambda_{\alpha j}^p R_a^j$ | $\bar{\Lambda}_{\alpha a}^h$ | $= 0$   |



## C. Abbildungen zu Kapitel 6

- Initialisierung von  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl} = S_{\alpha k} \delta_{lm}$
- Schleife über  $\delta$  und  $\delta'$ 
  - Berechne Coulomb–Integrale  $g_{\alpha\gamma}^{\beta\delta} = (\alpha\beta|\gamma\delta)$  und  $g_{\alpha\gamma}^{\beta\delta'} = (\alpha\beta|\gamma\delta')$
  - Transformation  $(\alpha\beta|m\delta) = \sum_\gamma C_{\gamma m}(\alpha\beta|\gamma\delta)$
  - Sortiere  $(\alpha\beta|m\delta)$  als  $I_{\beta,\alpha m}^\delta$
  - Wenn  $\delta$  dann
    - \* Lese  $R_{\beta,kl}^\delta$
    - \* Aktualisiere  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl} = (V^\dagger)_{\alpha m}^{kl} + \sum_\beta I_{\beta,\alpha m}^\delta R_{\beta,kl}^\delta \rightarrow \mathcal{O}(n^3 N^3)$
  - Wenn  $\delta'$  dann
    - \* Transformation  $(\alpha\beta|m\delta') = \sum_\gamma C_{\gamma m}(\alpha\beta|\gamma\delta')$
    - \* Sortiere  $(\alpha\beta|m\delta')$  als  $I_{\beta,\alpha m}^{\delta'}$
    - \* Lese  $R_{\beta,kl}^{\delta'}$
    - \* Aktualisiere  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl} = (V^\dagger)_{\alpha m}^{kl} - \sum_\beta I_{\beta,\alpha m}^{\delta'} R_{\beta,kl}^{\delta'} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 N^2 N')$
    - \* Transformation  $(m\beta|\gamma\delta') = \sum_\alpha C_{\alpha m}(\alpha\beta|\gamma\delta')$
    - \* Sortiere  $(m\beta|\gamma\delta')$  als  $I_{\beta,\gamma m}^{\delta'}$
    - \* Sortiere  $R_{\beta,kl}^{\delta'}$  als  $R_{\beta,lk}^{\delta'}$
    - \* Aktualisiere  $(V^\dagger)_{\gamma m}^{kl} = (V^\dagger)_{\gamma m}^{kl} - \sum_\beta I_{\beta,\gamma m}^{\delta'} R_{\beta,lk}^{\delta'} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 N^2 N')$
- Ende Schleife über  $\delta$  und  $\delta'$

Abbildung C.1.: Schematische Darstellung des Algorithmus zur Berechnung von  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl}$  im Rahmen von Ansatz 1.

- Initialisierung von  $\Omega_{ai} = 0$ ,  $\Omega_{aibj} = 0$  und  $\Omega_{kilj} = \tilde{V}_{kl}^{ij} = \delta_{ik}\delta_{lj}$
- Schleife über  $\delta$ 
  - Berechne Coulomb–Integrale  $g_{\alpha\delta}^{\beta\gamma}$
  - Transformation  $I_{\alpha,\tilde{i}\tilde{j}}^\delta = \sum_{\beta\gamma} \Lambda_{\beta i}^h \Lambda_{\gamma j}^h g_{\alpha\delta}^{\beta\gamma}$
  - Lese  $R_{\alpha,k l}^\delta$  und aktualisiere  $\Omega_{kilj} = \Omega_{kilj} + \sum_\alpha R_{\alpha,k l}^\delta I_{\alpha,\tilde{i}\tilde{j}}^\delta \rightarrow \mathcal{O}(n^4 N^2)$
  - Berechne  $\Omega_{aibj}^F = \Lambda_{\delta b}^p \sum_\alpha \Lambda_{\alpha a}^p I_{\alpha,\tilde{i}\tilde{j}}^\delta$  und aktualisiere  $\Omega_{aibj} = \Omega_{aibj} + \Omega_{aibj}^F$
  - Berechne  $\Omega_{ai}^G$  und  $\Omega_{ai}^H$  und aktualisiere  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai} + \Omega_{ai}^G + \Omega_{ai}^H$
- Ende Schleife über  $\delta$
- Schleife über  $\delta'$ 
  - Berechne Coulomb–Integrale  $g_{\alpha\delta'}^{\beta\gamma}$
  - Transformation  $I_{\alpha,\tilde{i}\tilde{j}}^{\delta'} = \sum_{\beta\gamma} \Lambda_{\beta i}^h \Lambda_{\gamma j}^h g_{\alpha\delta'}^{\beta\gamma}$
  - Lese  $R_{\alpha,k l}^{\delta'}$  und aktualisiere  $\Omega_{kilj} = \Omega_{kilj} - 2 \sum_\alpha R_{\alpha,k l}^{\delta'} I_{\alpha,\tilde{i}\tilde{j}}^{\delta'} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 N N')$
- Ende Schleife über  $\delta'$
- Berechne  $\Omega_{ai}^J$  und  $\Omega_{ai}^I$  und aktualisiere  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai} + \Omega_{ai}^J + \Omega_{ai}^I$
- Berechne  $\Omega_{aibj}^E$  und aktualisiere  $\Omega_{aibj} = \Omega_{aibj} + \Omega_{aibj}^E$
- Berechne  $\Omega_{kilj}^{E'} = \sum_{mn} B_{kl,mn}^{(ij)} c_{mn}^{ij} \rightarrow \mathcal{O}(n^6)$  und aktualisiere  $\Omega_{kilj} = \Omega_{kilj} + \Omega_{kilj}^{E'}$
- Berechne  $\Omega_{ai}^{G'}$ 
  - Lese  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl}$  und berechne  $(V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl} = \sum_\alpha \Lambda_{\alpha a}^p (V^\dagger)_{\alpha m}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 V N)$
  - Berechne  $\Omega_{ai}^{G'} = \sum_{klm} (2c_{kl}^{im} - c_{kl}^{mi}) (V^\dagger)_{\tilde{a}m}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V)$
- Aktualisiere  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai} + \Omega_{ai}^{G'}$

Abbildung C.2.: Schematische Darstellung der Abfolge der Berechnung der verschiedenen R12–Beiträge zur CC2-R12–Grundzustandsvektorfunktion  $\Omega_{\mu_i}$  im Rahmen von Ansatz 1. Alle Beiträge zu  $\Omega_{\mu_i}$  finden sich in Tabelle (B.1) und (B.2).

- Schleife über die Anzahl der Versuchsvektoren
  - Berechne  ${}^1\rho_{aibj}^F$  und aktualisiere  $\rho_{aibj} = \rho_{aibj} + {}^1\rho_{aibj}^F$
  - Berechne  ${}^2\rho_{ai}^G$  und  ${}^2\rho_{ai}^H$  und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^2\rho_{ai}^G + {}^2\rho_{ai}^H$
  - Berechne  ${}^2\rho_{aibj}^E$  und aktualisiere  $\rho_{aibj} = \rho_{aibj} + {}^2\rho_{aibj}^E$
  - Lese  $(V^\dagger)_{im}^{kl}$  und berechne  ${}^1\rho_{ai}^{G'} = -\sum_i R_i^a (V^\dagger)_{im}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V)$
  - Aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^1\rho_{ai}^{G'}$
  - Berechne  ${}^1\rho_{ai}^H$  und  ${}^2\rho_{ai}^I$  und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^1\rho_{ai}^H + {}^2\rho_{ai}^I$
  - Lese  $V_{kl}^{\mu\tilde{j}}$  und berechne  ${}^1\rho_{kilj}^{F'} = \hat{P}_{kl}^{ij} \sum_\mu \bar{\Lambda}_{\mu i}^h V_{kl}^{\mu\tilde{j}} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 N)$
  - Aktualisiere  $\rho_{kilj} = \rho_{kilj} + {}^1\rho_{kilj}^{F'}$
  - Berechne  ${}^2'\rho_{kilj}^{E'} = \sum_{mn} B_{kl,mn}^{(ij)} R_{mn}^{ij} \rightarrow \mathcal{O}(n^6)$   
und aktualisiere  $\rho_{kilj} = \rho_{kilj} + {}^2'\rho_{kilj}^{E'}$
  - Berechne  ${}^2'\rho_{ai}^{G'} = \sum_{klm} \tilde{R}_{kl}^{im} (V^\dagger)_{am}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V)$   
und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^2'\rho_{ai}^{G'}$
  - Berechne  ${}^1\rho_{ai}^I$  und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^1\rho_{ai}^I$
- Ende Schleife über die Anzahl der Versuchsvektoren

Abbildung C.3.: Schematische Darstellung der Abfolge der Berechnung der verschiedenen R12–Beiträge zur Transformation  $\rho = \mathbf{A}\vec{R}$  im Rahmen von Ansatz 1.  
Alle CC2-R12–Beiträge zu  $\rho$  finden sich in Tabelle (B.4) und (B.5).

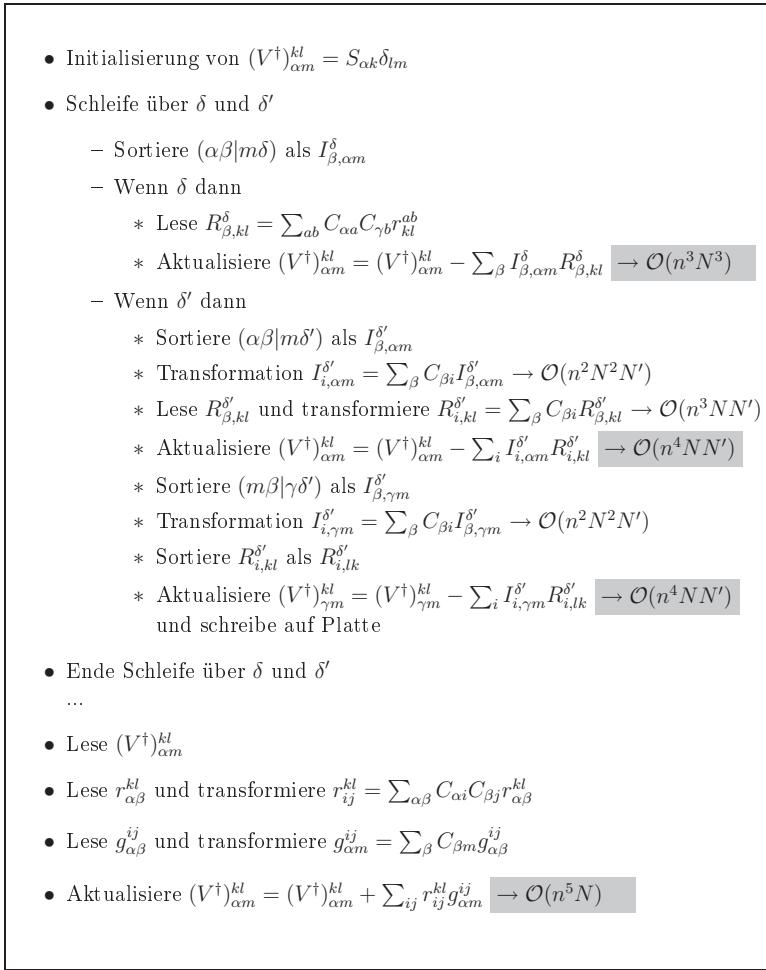


Abbildung C.4.: Schematische Darstellung des Algorithmus zur Berechnung von  $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl}$  im Rahmen von Ansatz 2.

- Initialisierung von  $\Omega_{ai} = 0$ ,  $\Omega_{aibj} = 0$  und  $\Omega_{kilj} = \tilde{V}_{kl}^{ij} = \delta_{ik}\delta_{lj}$
- Schleife über  $\delta$ 
  - Berechne Coulomb–Integrale  $g_{\alpha\delta}^{\beta\gamma}$
  - Transformation  $I_{\alpha,\tilde{i}\tilde{j}}^\delta = \sum_{\beta\gamma} \Lambda_{\beta i}^h \Lambda_{\gamma j}^h g_{\alpha\delta}^{\beta\gamma}$
  - Berechne  $\Omega_{aibj}^F = \Lambda_{\delta b}^p \sum_\alpha \Lambda_{\alpha a}^p I_{\alpha,\tilde{i}\tilde{j}}^\delta$  und aktualisiere  $\Omega_{aibj} = \Omega_{aibj} + \Omega_{aibj}^F$
  - Berechne  $\Omega_{ai}^G$  und  $\Omega_{ai}^H$  und aktualisiere  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai} + \Omega_{ai}^G + \Omega_{ai}^H$
- Ende Schleife über  $\delta$ 
  - Lese  $r_{kl}^{ab}$  und aktualisiere  $\Omega_{kilj} = \Omega_{kilj} - \sum_{ab} r_{kl}^{ab} g_{ab}^{\tilde{i}\tilde{j}} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V^2)$
  - Lese  $r_{kl}^{\alpha\beta}$  und transformiere  $r_{kl}^{\tilde{m}\tilde{n}} = \sum_{\alpha\beta} \Lambda_{\alpha m}^h \Lambda_{\beta n}^h r_{kl}^{\alpha\beta} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 N(N+n))$
  - Lese  $g_{mn}^{\alpha\beta}$  und transformiere  $g_{mn}^{\tilde{i}\tilde{j}} = \sum_{\alpha\beta} \Lambda_{\alpha i}^h \Lambda_{\beta j}^h g_{mn}^{\alpha\beta} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 N(N+n))$
  - Aktualisiere  $\Omega_{kilj} = \Omega_{kilj} + \sum_{mn} r_{kl}^{\tilde{m}\tilde{n}} g_{mn}^{\tilde{i}\tilde{j}} \rightarrow \mathcal{O}(n^6)$
- Schleife über  $\delta'$ 
  - Berechne Coulomb–Integrale  $g_{\alpha\delta'}^{\beta\gamma}$
  - Transformation  $I_{\alpha,\tilde{i}\tilde{j}}^{\delta'} = \sum_{\beta\gamma} \Lambda_{\beta i}^h \Lambda_{\gamma j}^h g_{\alpha\delta'}^{\beta\gamma} \rightarrow \mathcal{O}(nN^2 N'(N+n))$
  - Transformation  $I_{m,\tilde{i}\tilde{j}}^{\delta'} = \sum_\alpha C_{\alpha m} I_{\alpha,\tilde{i}\tilde{j}}^{\delta'} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 NN')$
  - Lese  $R_{\alpha,kl}^{\delta'}$  und transformiere  $R_{\tilde{m},kl}^{\delta'} = \sum_\alpha \Lambda_{\alpha m}^h R_{\alpha,kl}^{\delta'} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 NN')$
  - Aktualisiere  $\Omega_{kilj} = \Omega_{kilj} - 2 \sum_m R_{\tilde{m},kl}^{\delta'} I_{m,\tilde{i}\tilde{j}}^{\delta'} \rightarrow \mathcal{O}(n^5 N')$
- Ende Schleife über  $\delta'$ 
  - Berechne  $\Omega_{ai}^J$  und  $\Omega_{ai}^I$  und aktualisiere  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai} + \Omega_{ai}^J + \Omega_{ai}^I$
  - Berechne  $\Omega_{aibj}^E$  und aktualisiere  $\Omega_{aibj} = \Omega_{aibj} + \Omega_{aibj}^E$

Abbildung C.5.: Schematische Darstellung der Berechnung der CC2-R12–Grundzustandsvektorfunktion im Rahmen von Ansatz 2. Alle Beiträge zu  $\Omega_{\mu_i}$  finden sich in Tabelle (B.1) und (B.2).

- Berechne  $\Omega_{kilj}^{E''}$  in Abhängigkeit der jeweiligen Näherung für **C**

– Wenn Näherung A dann:

- \* Lese Integrale  $k_{kl}^{ab}$
- \* Berechne  $\Omega_{kilj}^{E''}(A) = -\sum_{ab} k_{kl}^{ab} t_{ab}^{ij} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V^2)$

– Wenn Näherung A' dann:

- \* Lese Integrale  $k_{kl}^{ab}$
- \* Lese Orbitalenergien  $\varepsilon_{\mu_i}$  und Integrale  $r_{kl}^{ab}$
- \* Berechne  $X_{kl}^{ab} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_k - \varepsilon_l)r_{kl}^{ab} + k_{kl}^{ab}$
- \*  $\Omega_{kilj}^{E''}(A') = -\sum_{ab} X_{kl}^{ab} t_{ab}^{ij} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V^2)$

– Wenn Näherung B dann:

- \* Lese Integrale  $k_{kl}^{ab}$  und  $K_{kl}^{ab}$  und berechne  $M_{kl}^{ab} = K_{kl}^{ab} - k_{kl}^{ab}$
- \* Lese Orbitalenergien  $\varepsilon_{\mu_i}$  und Integrale  $r_{kl}^{ab}$
- \* Berechne  $X_{kl}^{ab} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_k - \varepsilon_l)r_{kl}^{ab} + M_{kl}^{ab}$
- \* Berechne  $\Omega_{kilj}^{E''}(B) = -\sum_{ab} X_{kl}^{ab} t_{ab}^{ij} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V^2)$

- Aktualisiere  $\Omega_{kilj} = \Omega_{kilj} + \Omega_{kilj}^{E''}$

- Berechne  $\Omega_{aibj}^{E'''}$  in Abhängigkeit der jeweiligen Näherung für **C**

– Wenn Näherung A dann:

- \* Lese Integrale  $k_{kl}^{ab}$  und R12-Amplituden  $c_{ij}^{kl}$
- \* Berechne  $\Omega_{aibj}^{E'''}(A) = -\sum_{kl} k_{kl}^{ab} c_{ij}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V^2)$

– Wenn Näherung A' dann:

- \* Lese  $k_{kl}^{ab}$ ,  $r_{kl}^{ab}$ , die R12-Amplituden  $c_{ij}^{kl}$  und Orbitalenergien  $\varepsilon_{\mu_i}$
- \* Berechne  $X_{kl}^{ab} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_k - \varepsilon_l)r_{kl}^{ab} + k_{kl}^{ab}$
- \* Berechne  $\Omega_{aibj}^{E'''}(A') = -\sum_{kl} X_{kl}^{ab} c_{ij}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V^2)$

– Wenn Näherung B dann:

- \* Lese Integrale  $k_{kl}^{ab}$  und  $K_{kl}^{ab}$  und berechne  $M_{kl}^{ab} = K_{kl}^{ab} - k_{kl}^{ab}$
- \* Lese Orbitalenergien  $\varepsilon_{\mu_i}$ ,  $r_{kl}^{ab}$  und R12-Amplituden  $c_{ij}^{kl}$
- \* Berechne  $X_{kl}^{ab} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_k - \varepsilon_l)r_{kl}^{ab} + M_{kl}^{ab}$
- \* Berechne  $\Omega_{aibj}^{E'''}(B) = -\sum_{kl} X_{kl}^{ab} c_{ij}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V^2)$

- Aktualisiere  $\Omega_{aibj} = \Omega_{aibj} + \Omega_{aibj}^{E'''}$

Abbildung C.6.: Fortsetzung von Abbildung (C.5): Die Integrale  $k_{kl}^{ab}$  und  $K_{kl}^{ab}$  sind als  $k_{kl}^{ab} = \langle \varphi_k(1)\varphi_l(2)|[\hat{t}_1 + \hat{t}_2, r_{12}]|\varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle$  und  $K_{kl}^{ab} = \sum_{p'} (K_k^{p'} r_{p'l}^{ab} - r_{k'l}^{pb} K_{p'}^a) + \sum_{q'} (K_l^{q'} r_{kq'}^{ab} - r_{kl}^{aq'} K_q^b)$  definiert. Die Definition der weiteren Integrale zum Aufbau der Matrix **C** findet sich in Tabelle (B.3).

- Berechne  $\Omega_{ai}^{H'}$ 
  - Lese  $c_{mn}^{lk}$  und berechne  $\tilde{c}_{mn}^{lk} = 2c_{mn}^{lk} - c_{mn}^{kl}$
  - Schleife über  $\delta'$ 
    - \* Lese  $I_{\alpha,kl}^{\delta'}$  und  $R_{\alpha,mn}^{\delta'}$
    - \* Transformation  $I_{i,kl}^{\delta'} = \sum_{\alpha} \Lambda_{\alpha i}^h I_{\alpha,kl}^{\delta'} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 NN')$
    - \* Berechne  $M_{mn}^{\delta'i} = \sum_{kl} \tilde{c}_{mn}^{lk} I_{i,kl}^{\delta'} \rightarrow \mathcal{O}(n^5 N')$
    - \* Berechne  $\Omega_{\alpha i} = - \sum_{mn} M_{mn}^{\delta'i} R_{\alpha,mn}^{\delta'} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 NN')$
  - Ende Schleife über  $\delta'$
- Berechne  $\Omega_{ai}^{H'} = \sum_{\alpha} C_{\alpha a} \Omega_{\alpha i}$  und aktualisiere  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai} + \Omega_{ai}^{H'}$
- Berechne  $\Omega_{ai}^{I'}$ 
  - Berechne  $t_{\alpha}^l = \sum_c \Lambda_{\alpha c}^h t_c^l$
  - Schleife über  $\delta'$ 
    - \* Lese  $I_{\alpha,kl}^{\delta'}$  und berechne  $F_{\delta'k} = \sum_{\alpha} t_{\alpha}^l (2I_{\alpha,kl}^{\delta'} - I_{\alpha,lk}^{\delta'}) \rightarrow \mathcal{O}(n^2 NN')$
    - \* Lese  $R_{\alpha,mn}^{\delta'}$  und berechne  $M_{mn}^{\alpha k} = R_{\alpha,mn}^{\delta'} F_{\delta'k} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 NN')$
    - Ende Schleife über  $\delta'$
    - Lese  $c_{mn}^{ik}$  und berechne  $\tilde{c}_{mn}^{ik} = 2c_{mn}^{ik} - c_{mn}^{ki}$
    - Berechne  $M_{mn}^{ak} = \sum_{\alpha} C_{\alpha a} M_{mn}^{\alpha k} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 NV)$
    - Berechne  $\Omega_{ai}^{I'} = \sum_{kmn} \tilde{c}_{mn}^{ik} M_{mn}^{ak} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 NV)$  und aktualisiere  $\Omega_{ai} = \Omega_{ai} + \Omega_{ai}^{I'}$
  - Berechne  $\Omega_{kilj}^{E'}$  und  $\Omega_{ai}^{G'}$  analog zu Ansatz 1

Abbildung C.7.: Fortsetzung von Abbildung (C.5) und (C.6): Schematische Darstellung der Berechnung der CC2-R12-Grundzustandsvektorfunktion im Rahmen von Ansatz 2.

- Schleife über die Anzahl der Versuchsvektoren

- Berechne  ${}^1\rho_{aibj}^F = \tilde{g}_{ab}^{ij}$  und aktualisiere  $\rho_{aibj} = \rho_{aibj} + {}^1\rho_{aibj}^F$
- Berechne  ${}^2\rho_{ai}^G$  und  ${}^2\rho_{ai}^H$  und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^2\rho_{ai}^G + {}^2\rho_{ai}^H$
- Lese  $r_{kl}^{ab}$  und berechne  $\rho_{kilj} = -\sum_{ab} r_{kl}^{ab} \tilde{g}_{ab}^{ij} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V^2)$
- Berechne  ${}^2\rho_{aibj}^E$  und aktualisiere  $\rho_{aibj} = \rho_{aibj} + {}^2\rho_{aibj}^E$
- Lese  $(V^\dagger)_{im}^{kl}$  und berechne  ${}^1\rho_{ai}^{G'} = -\sum_i R_i^a (V^\dagger)_{im}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V)$   
und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^1\rho_{ai}^{G'}$
- Berechne  ${}^1\rho_{ai}^H$  und  ${}^2\rho_{ai}^I$  und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^1\rho_{ai}^H + {}^2\rho_{ai}^I$
- Berechne  $\rho_{kilj} = \rho_{kilj} + \sum_{mn} r_{kl}^{m\bar{n}} g_{mn}^{\bar{i}\bar{j}} \rightarrow \mathcal{O}(n^6)$
- Berechne  $\rho_{kilj} = \rho_{kilj} - \hat{P}_{kl}^{ij} \sum_{ms'} r_{kl}^{m\bar{s'}} g_{ms'}^{\bar{i}\bar{j}} \rightarrow \mathcal{O}(n^5 N')$
- Lese  $V_{kl}^{\mu\bar{j}}$  und berechne  $\rho_{kilj} = \rho_{kilj} + \hat{P}_{kl}^{ij} \sum_\mu \bar{\Lambda}_{\mu i}^h V_{kl}^{\mu\bar{j}} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 N)$   
nun gilt  $\rho_{kilj} = {}^1\rho_{kilj}^F = \tilde{V}_{kl}^{ij}$
- Berechne  ${}^2\rho_{kilj}'' = \sum_{ab} C_{kl,ab}^{ij} R_{ab}^{ij} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V^2)$   
und aktualisiere  $\rho_{kilj} = \rho_{kilj} + {}^2\rho_{kilj}''$
- Berechne  ${}^2\rho_{aibj}''' = \sum_{kl} C_{kl,ab}^{ij} R_{kl}^{ij} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V^2)$   
und aktualisiere  $\rho_{aibj} = \rho_{aibj} + {}^2\rho_{aibj}'''$
- Berechne  ${}^2\rho_{kilj}' = \sum_{mn} B_{kl,mn}^{(ij)} R_{mn}^{ij} \rightarrow \mathcal{O}(n^6)$   
und aktualisiere  $\rho_{kilj} = \rho_{kilj} + {}^2\rho_{kilj}'$
- Berechne  ${}^2\rho_{ai}^G' = \sum_{klm} \tilde{R}_{kl}^{im} (V^\dagger)_{am}^{kl} \rightarrow \mathcal{O}(n^4 V)$   
und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^2\rho_{ai}^G'$
- Berechne  ${}^2\rho_{ai}^{H'} = -\sum_{mnkl} \tilde{R}_{mn}^{lk} \sum_{p'} r_{ap'}^{mn} \tilde{g}_{lk}^{\bar{i}p'} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 N N' + n^5 N')$   
und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^2\rho_{ai}^{H'}$
- Berechne  ${}^2\rho_{ai}^{I'} = \sum_{kmn} \tilde{R}_{mn}^{ik} \sum_{p'} r_{ap'}^{mn} \hat{g}_{p'k} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 N V)$   
und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^2\rho_{ai}^{I'}$
- Berechne  ${}^1\rho_{ai}^{H'} = -\sum_{mnkl} \tilde{c}_{mn}^{lk} \sum_{p'} r_{ap'}^{mn} \tilde{g}_{lk}^{\bar{i}p'} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 N N' + n^5 N')$   
und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^1\rho_{ai}^{H'}$
- Berechne  ${}^1\rho_{ai}^{I'} = \sum_{kmn} \tilde{c}_{mn}^{ik} \sum_{p'} r_{ap'}^{mn} \bar{g}_{p'k} \rightarrow \mathcal{O}(n^3 N V)$   
und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^1\rho_{ai}^{I'}$
- Berechne  ${}^1\rho_{ai}^I$  und aktualisiere  $\rho_{ai} = \rho_{ai} + {}^1\rho_{ai}^I$

- Ende Schleife über die Anzahl der Versuchsvektoren

Abbildung C.8.: Schematische Darstellung der Abfolge der Berechnung der verschiedenen R12–Beiträge zur Transformation  $\rho = \mathbf{A}\vec{R}$  im Rahmen von Ansatz 2. Alle CC2-R12–Beiträge zu  $\rho$  finden sich in Tabelle (B.4) und (B.5).



## D. Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 8

Tabelle D.1.: Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von Be in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine 20s17p14d11f8g5h Basis als Orbital– und Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2        | A1         | A2         |
|---------------------|------------|------------|------------|
| sp                  | -14.637639 | -14.648860 | -14.648866 |
| spd                 | -14.645492 | -14.649653 | -14.649664 |
| spdf                | -14.647767 | -14.649749 | -14.649761 |
| spdfg               | -14.648404 | -14.649772 | -14.649779 |
| spdfgh              | -14.648606 | -14.649775 | -14.649782 |
| abgeschätztes Limit | -14.6498   |            |            |

Tabelle D.2.: Berechnete CC2-R12–Gesamtenergien des angeregten Zustands  ${}^1\text{P}$  ( $2\text{p} \leftarrow 2\text{s}$ ) von Be in Hartree mit Ansatz 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine 20s17p14d11f8g5h Basis als Orbital– und Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2        | A1         | A2         |
|---------------------|------------|------------|------------|
| sp                  | -14.433998 | -14.439547 | -14.439550 |
| spd                 | -14.454125 | -14.456089 | -14.456093 |
| spdf                | -14.458681 | -14.459599 | -14.459603 |
| spdfg               | -14.460020 | -14.460781 | -14.460778 |
| spdfgh              | -14.460488 | -14.461242 | -14.461239 |
| abgeschätztes Limit | -14.4611   |            |            |

Tabelle D.3.: Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von Ne in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine 20s14p11d9f7g5h3i Orbital– und eine 32s24p18d15f12g9h6i Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| sp                  | -128.741799 | -128.878875 | -128.880227 |
| spd                 | -128.871487 | -128.907045 | -128.931287 |
| spdf                | -128.908788 | -128.924098 | -128.936171 |
| spdfg               | -128.922920 | -128.931682 | -128.936663 |
| spdfgh              | -128.928201 | -128.934667 | -128.936751 |
| spdfghi             | -128.930371 | -128.936238 | -128.936771 |
| abgeschätztes Limit | -128.9341   |             |             |

Tabelle D.4.: Berechnete CC2-R12–Gesamtenergien des angeregten Zustands  ${}^1P$  ( $3s \leftarrow 2p$ ) von Ne in Hartree mit Ansatz 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine 20s14p11d9f7g5h3i Orbital– und eine 32s24p18d15f12g9h6i Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| sp                  | -128.160878 | -128.265788 | -128.267521 |
| spd                 | -128.282398 | -128.310548 | -128.330400 |
| spdf                | -128.315748 | -128.328059 | -128.337445 |
| spdfg               | -128.327030 | -128.334205 | -128.338103 |
| spdfgh              | -128.331233 | -128.336584 | -128.338262 |
| spdfghi             | -128.332937 | -128.337834 | -128.338299 |
| abgeschätztes Limit | -128.3358   |             |             |

Tabelle D.5.: Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von BH in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2        | A1         | A2         |
|---------------------|------------|------------|------------|
| aug-cc-pVDZ         | -25.189060 | -25.198190 | -25.201675 |
| aug-cc-pVTZ         | -25.204926 | -25.209012 | -25.209911 |
| aug-cc-pVQZ         | -25.210394 | -25.212586 | -25.212836 |
| aug-cc-pV5Z         | -25.212218 | -25.213609 | -25.213676 |
| aug-cc-pV6Z         | -25.212973 | -25.214253 | -25.213942 |
| abgeschätztes Limit | -25.2140   |            |            |

Tabelle D.6.: Berechnete CC2-R12–Totalenergien des angeregten  $B\ {}^1\Sigma^+$ –Zustands von BH in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2        | A1         | A2         |
|---------------------|------------|------------|------------|
| aug-cc-pVDZ         | -24.954131 | -24.959538 | -24.962293 |
| aug-cc-pVTZ         | -24.968120 | -24.970476 | -24.971411 |
| aug-cc-pVQZ         | -24.972794 | -24.974043 | -24.974267 |
| aug-cc-pV5Z         | -24.974485 | -24.975268 | -24.975309 |
| aug-cc-pV6Z         | -24.975148 | -24.975893 | -24.975681 |
| abgeschätztes Limit | -24.9761   |            |            |

Tabelle D.7.: Berechnete CC2-R12–Totalenergien des angeregten A  $^1\Pi$ -Zustands von BH in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2        | A1         | A2         |
|---------------------|------------|------------|------------|
| aug-cc-pVDZ         | -25.083747 | -25.088507 | -25.090144 |
| aug-cc-pVTZ         | -25.100783 | -25.102878 | -25.103386 |
| aug-cc-pVQZ         | -25.106649 | -25.107771 | -25.107896 |
| aug-cc-pV5Z         | -25.108624 | -25.109326 | -25.109341 |
| aug-cc-pV6Z         | -25.109445 | -25.110116 | -25.109915 |
| abgeschätztes Limit | -25.1106   |            |            |

Tabelle D.8.: Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von BF in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -124.384625 | -124.429368 | -124.454611 |
| aug-cc-pVTZ         | -124.491645 | -124.511510 | -124.522739 |
| aug-cc-pVQZ         | -124.525220 | -124.535570 | -124.541131 |
| aug-cc-pV5Z         | -124.537577 | -124.544824 | -124.546840 |
| aug-cc-pV6Z         | -124.542389 | -124.548511 |             |
| abgeschätztes Limit | -124.549    |             |             |

Tabelle D.9.: Berechnete CC2-R12–Totalenergien des B  $^1\Sigma^+$ -Zustands von BF in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -124.082829 | -124.124036 | -124.148042 |
| aug-cc-pVTZ         | -124.187789 | -124.205996 | -124.217129 |
| aug-cc-pVQZ         | -124.221149 | -124.230570 | -124.236136 |
| aug-cc-pV5Z         | -124.233630 | -124.240264 | -124.242281 |
| aug-cc-pV6Z         | -124.239303 | -124.244942 |             |
| abgeschätztes Limit | -124.247    |             |             |

Tabelle D.10.: Berechnete CC2-R12–Totalenergien des C  $^1\Sigma^+$ –Zustands von BF in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -124.067917 | -124.109317 | -124.133545 |
| aug-cc-pVTZ         | -124.173570 | -124.191767 | -124.202974 |
| aug-cc-pVQZ         | -124.207643 | -124.217045 | -124.222600 |
| aug-cc-pV5Z         | -124.220397 | -124.227018 | -124.229018 |
| aug-cc-pV6Z         | -124.226219 | -124.231837 |             |
| abgeschätztes Limit |             | -124.234    |             |

Tabelle D.11.: Berechnete CC2-R12–Totalenergien des A  $^1\Pi$ –Zustands von BF in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -124.144986 | -124.187040 | -124.209891 |
| aug-cc-pVTZ         | -124.254343 | -124.273210 | -124.283783 |
| aug-cc-pVQZ         | -124.288661 | -124.298432 | -124.303883 |
| aug-cc-pV5Z         | -124.301370 | -124.308262 | -124.310235 |
| aug-cc-pV6Z         | -124.306326 | -124.312232 |             |
| abgeschätztes Limit |             | -124.313    |             |

Tabelle D.12.: Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von CO in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -113.060991 | -113.100817 | -113.124971 |
| aug-cc-pVTZ         | -113.150084 | -113.168554 | -113.178238 |
| aug-cc-pVQZ         | -113.180764 | -113.190327 | -113.195315 |
| aug-cc-pV5Z         | -113.191835 | -113.198589 | -113.200349 |
| aug-cc-pV6Z         | -113.196248 | -113.201909 |             |
| abgeschätztes Limit |             | -113.202    |             |

Tabelle D.13.: Berechnete CC2-R12–Totalenergien des  $B\ ^1\Sigma^+$ -Zustands von CO in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -112.653598 | -112.688752 | -112.710863 |
| aug-cc-pVTZ         | -112.742059 | -112.758314 | -112.767443 |
| aug-cc-pVQZ         | -112.774052 | -112.782423 | -112.787102 |
| aug-cc-pV5Z         | -112.787325 | -112.793243 | -112.794891 |
| aug-cc-pV6Z         | -112.793283 | -112.798259 |             |
| abgeschätztes Limit | -112.801    |             |             |

Tabelle D.14.: Berechnete CC2-R12–Totalenergien des  $C\ ^1\Sigma^+$ -Zustands von CO in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -112.633800 | -112.668838 | -112.691085 |
| aug-cc-pVTZ         | -112.722989 | -112.739125 | -112.748291 |
| aug-cc-pVQZ         | -112.754668 | -112.762967 | -112.767641 |
| aug-cc-pV5Z         | -112.767587 | -112.773467 | -112.775107 |
| aug-cc-pV6Z         | -112.772931 | -112.777877 |             |
| abgeschätztes Limit | -112.780    |             |             |

Tabelle D.15.: Berechnete CC2-R12–Totalenergien des  $A\ ^1\Pi$ -Zustands von CO in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -112.738634 | -112.774964 | -112.795345 |
| aug-cc-pVTZ         | -112.830844 | -112.847911 | -112.856264 |
| aug-cc-pVQZ         | -112.862207 | -112.871078 | -112.875643 |
| aug-cc-pV5Z         | -112.873497 | -112.879798 | -112.881401 |
| aug-cc-pV6Z         | -112.877993 | -112.883326 |             |
| abgeschätztes Limit | -112.884    |             |             |

Tabelle D.16.: Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von N<sub>2</sub> in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -109.283119 | -109.321165 | -109.345466 |
| aug-cc-pVTZ         | -109.370766 | -109.388340 | -109.397569 |
| aug-cc-pVQZ         | -109.400123 | -109.409001 | -109.413927 |
| aug-cc-pV5Z         | -109.410667 | -109.417070 | -109.418801 |
| aug-cc-pV6Z         | -109.414869 | -109.420321 | -109.420162 |
| abgeschätztes Limit | -109.420    |             |             |

Tabelle D.17.: Berechnete CC2-R12–Totalenergien des a' <sup>1</sup>P<sub>g</sub>–Zustands von N<sub>2</sub> in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -108.931447 | -108.965069 | -108.984501 |
| aug-cc-pVTZ         | -109.022337 | -109.038159 | -109.045614 |
| aug-cc-pVQZ         | -109.052226 | -109.060285 | -109.064560 |
| aug-cc-pV5Z         | -109.062822 | -109.068654 | -109.070132 |
| aug-cc-pV6Z         | -109.067052 | -109.072049 | -109.071838 |
| abgeschätztes Limit | -109.073    |             |             |

Tabelle D.18.: Berechnete CC2-R12–Totalenergien des a' <sup>1</sup>S<sub>u</sub>–Zustands von N<sub>2</sub> in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -108.897783 | -108.930467 | -108.950085 |
| aug-cc-pVTZ         | -108.989424 | -109.004840 | -109.012208 |
| aug-cc-pVQZ         | -109.018982 | -109.026777 | -109.031019 |
| aug-cc-pV5Z         | -109.029476 | -109.035070 | -109.036561 |
| aug-cc-pV6Z         | -109.033645 | -109.038452 | -109.038286 |
| abgeschätztes Limit | -109.039    |             |             |

Tabelle D.19.: Berechnete CC2-R12–Totalenergien des  $w\ ^1\Delta_u$ -Zustands von N<sub>2</sub> in Hartree mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Es wurde eine spdfghi Auxiliarbasis verwendet.

| Basis               | CC2         | A1          | A2          |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| aug-cc-pVDZ         | -108.878302 | -108.912795 | -108.930997 |
| aug-cc-pVTZ         | -108.969526 | -108.985828 | -108.992694 |
| aug-cc-pVQZ         | -108.999238 | -109.007639 | -109.011554 |
| aug-cc-pV5Z         | -109.009824 | -109.015754 | -109.017108 |
| aug-cc-pV6Z         | -109.014049 | -109.019088 | -109.018840 |
| abgeschätztes Limit | -109.020    |             |             |

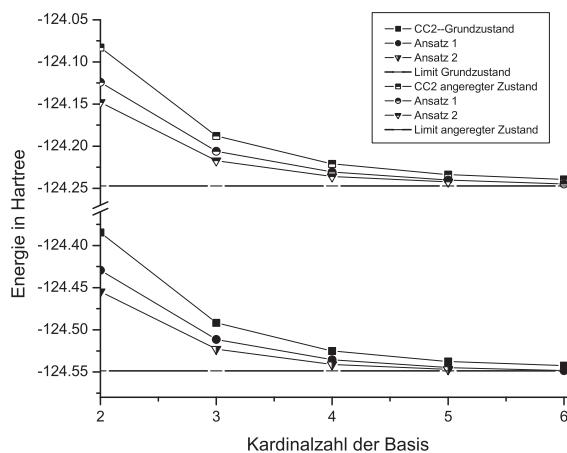


Abbildung D.1.: Berechnete CC2– und CC2-R12–Energien für den Grund– und angeregten B  $^1\Sigma^+$ -Zustand von BF.

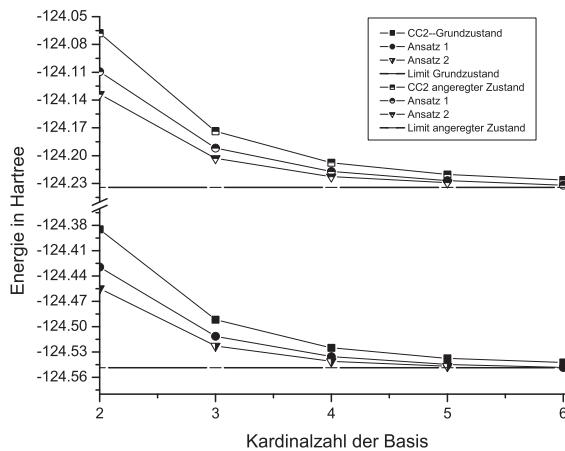


Abbildung D.2.: Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten  $\text{C } ^1\Sigma^+$ -Zustand von BF.

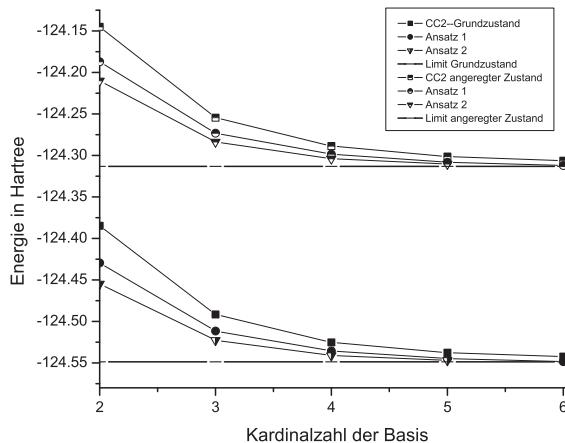


Abbildung D.3.: Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten  $\text{A } ^1\Pi$ -Zustand von BF.

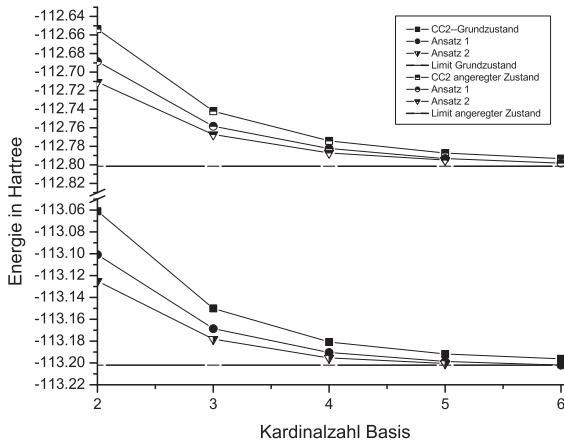


Abbildung D.4.: Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten  $B\ 1\Sigma^+$ -Zustand von CO.

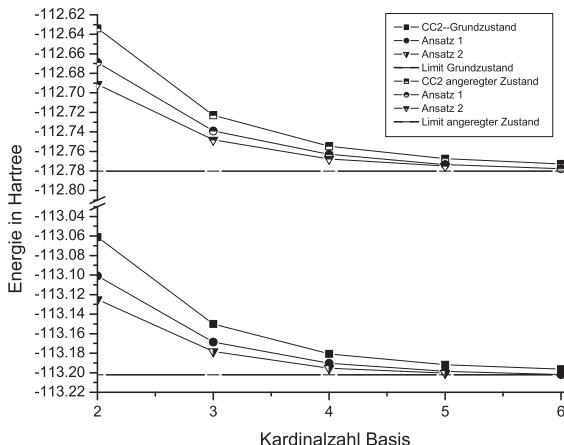


Abbildung D.5.: Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten  $C\ 1\Sigma^+$ -Zustand von CO.

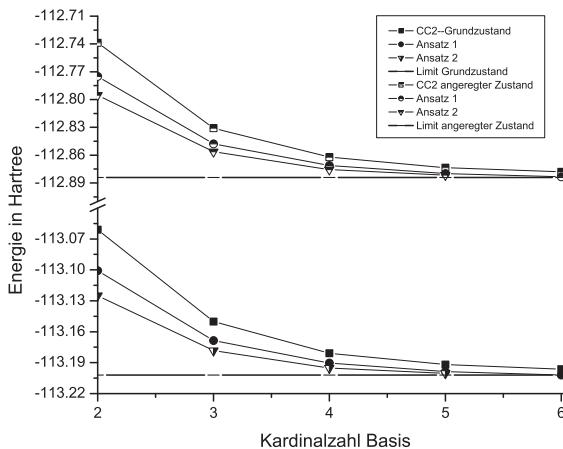


Abbildung D.6.: Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten  $A^1\Pi$ -Zustand von CO.

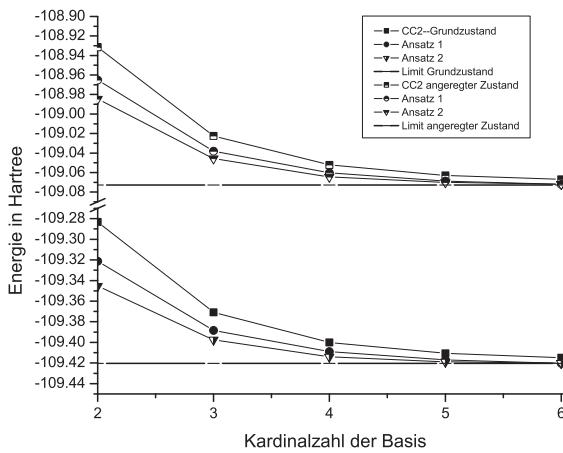


Abbildung D.7.: Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten  $a^1\Pi_g$ -Zustand von N<sub>2</sub>.

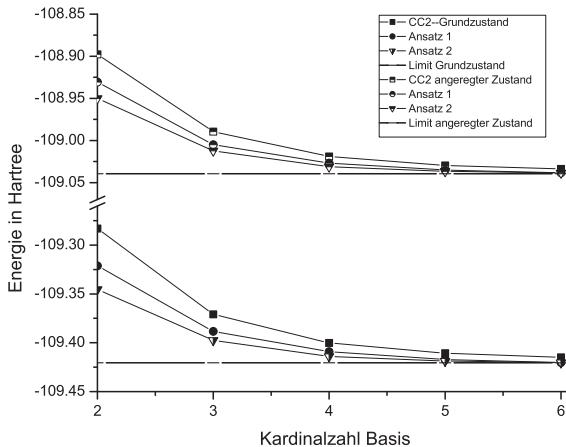


Abbildung D.8.: Berechnete CC2– und CC2-R12–Energien für den Grund– und angeregten  $a^1 \Sigma^-_u$ –Zustand von  $N_2$ .

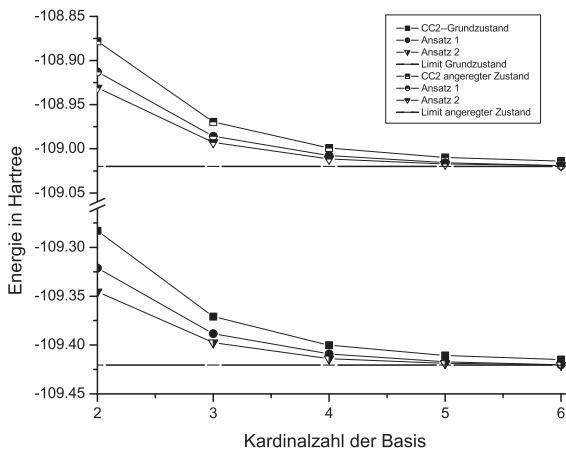


Abbildung D.9.: Berechnete CC2– und CC2-R12–Energien für den Grund– und angeregten  $w^1 \Delta_u$ –Zustand von  $N_2$ .

Tabelle D.20.: Berechnete vertikale Anregungsenergien von BF in eV mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Als Auxiliarbasis wurde eine spd<sub>gfh</sub>i Basis verwendet.

| Basis               | $B^1\Sigma^+$ |       |       | $C^1\Sigma^+$ |       |       | $A^1\Pi$ |       |       |
|---------------------|---------------|-------|-------|---------------|-------|-------|----------|-------|-------|
|                     | CC2           | A1    | A2    | CC2           | A1    | A2    | CC2      | A1    | A2    |
| aug-cc-pVQZ         | 8.274         | 8.299 | 8.316 | 8.342         | 8.618 | 8.709 | 8.737    | 6.521 | 6.594 |
| aug-cc-pV5Z         | 8.271         | 8.288 | 8.287 | 8.313         | 8.655 | 8.701 | 8.701    | 6.457 | 6.484 |
| aug-cc-pV6Z         | 8.247         | 8.261 |       | 8.290         | 8.642 | 8.668 | 8.668    | 6.437 | 6.453 |
| abgeschätztes Limit |               |       |       |               | 8.631 | 8.648 | 8.648    | 6.428 | 6.437 |
|                     |               |       |       |               | 8.603 | 8.617 | 8.617    | 6.424 | 6.429 |
|                     |               |       |       |               |       |       | 6.419    |       |       |

Tabelle D.21.: Berechnete vertikale Anregungsenergien von CO in eV mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Als Auxiliarbasis wurde eine spd<sub>gfh</sub>i Basis verwendet.

| Basis               | $B^1\Sigma^+$ |        |        | $C^1\Sigma^+$ |        |        | $A^1\Pi$ |       |       |
|---------------------|---------------|--------|--------|---------------|--------|--------|----------|-------|-------|
|                     | CC2           | A1     | A2     | CC2           | A1     | A2     | CC2      | A1    | A2    |
| aug-cc-pVQZ         | 11.086        | 11.213 | 11.268 | 11.624        | 11.755 | 11.807 | 8.772    | 8.867 | 8.970 |
| aug-cc-pV5Z         | 11.103        | 11.163 | 11.178 | 11.622        | 11.685 | 11.699 | 8.687    | 8.725 | 8.761 |
| aug-cc-pV6Z         | 11.067        | 11.100 | 11.108 | 11.595        | 11.629 | 11.638 | 8.668    | 8.687 | 8.699 |
| abgeschätztes Limit | 11.007        | 11.030 | 11.033 | 11.544        | 11.568 | 11.571 | 8.662    | 8.675 | 8.679 |
|                     | 10.965        | 10.984 | 11.519 | 11.539        |        |        | 8.660    | 8.669 |       |
|                     | 10.907        |        |        | 11.485        |        |        | 8.657    |       |       |

Tabelle D.22.: Berechnete vertikale Anregungsenergien von N<sub>2</sub> in eV mit den Ansätzen 1 und 2 in Näherung B. Als Auxiliarbasis wurde eine spdfgh Basis verwendet.

| Basis               | a <sup>1</sup> $\Sigma_g^-$ |        |        | a <sup>1</sup> $\Pi_g$ |       |       | w <sup>1</sup> $\Delta_u$ |        |        |
|---------------------|-----------------------------|--------|--------|------------------------|-------|-------|---------------------------|--------|--------|
|                     | CC2                         | A1     | A2     | CC2                    | A1    | A2    | CC2                       | A1     | A2     |
| aug-cc-pVQZ         | 10.486                      | 10.630 | 10.759 | 9.569                  | 9.690 | 9.822 | 11.016                    | 11.108 | 11.278 |
| aug-cc-pVTZ         | 10.377                      | 10.437 | 10.486 | 9.481                  | 9.529 | 9.577 | 10.918                    | 10.955 | 11.017 |
| aug-cc-pV5Z         | 10.371                      | 10.399 | 10.419 | 9.467                  | 9.489 | 9.507 | 10.909                    | 10.922 | 10.949 |
| aug-cc-pV6Z         | 10.373                      | 10.395 | 10.401 | 9.465                  | 9.481 | 9.488 | 10.907                    | 10.920 | 10.931 |
| abgeschätztes Limit | 10.375                      | 10.391 | 10.391 | 9.465                  | 9.477 | 9.478 | 10.907                    | 10.918 | 10.921 |

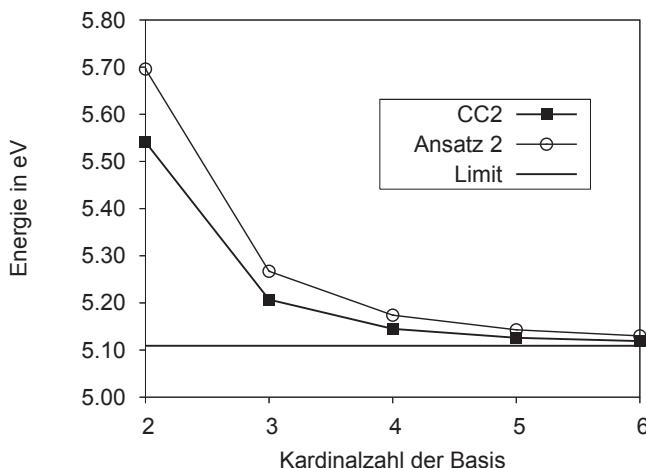


Abbildung D.10.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für Be in eV.

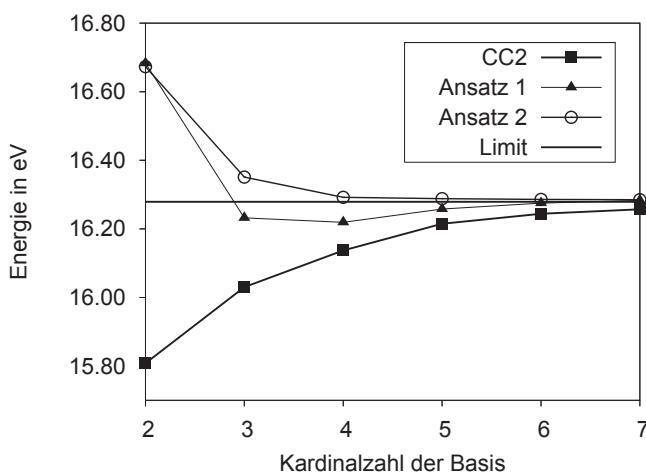


Abbildung D.11.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für Ne in eV.

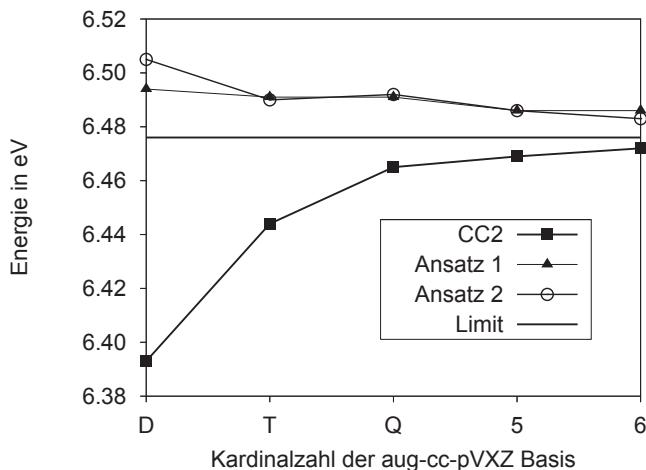


Abbildung D.12.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den  $B\ ^1\Sigma^+$ -Übergang von BH in eV.

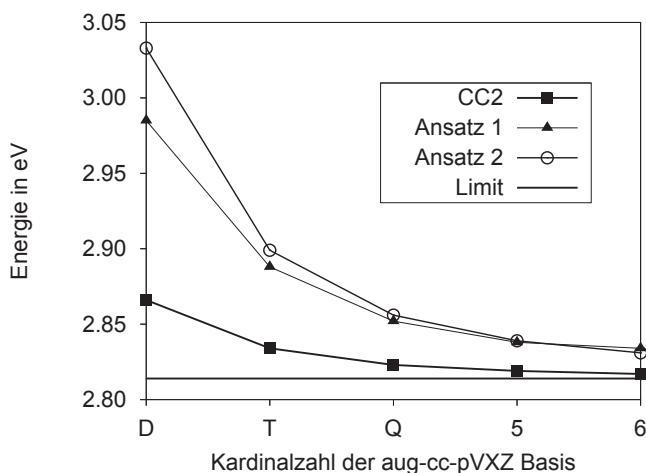


Abbildung D.13.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den  $A\ ^1\Pi$ -Übergang von BH in eV.

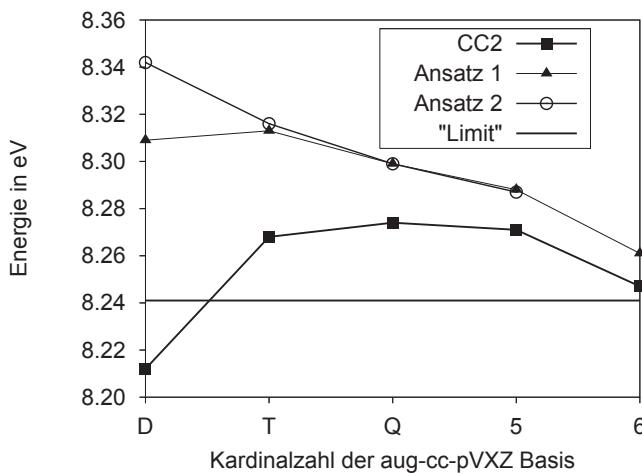


Abbildung D.14.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den  $B\ 1\Sigma^+$ -Übergang von BF in eV.

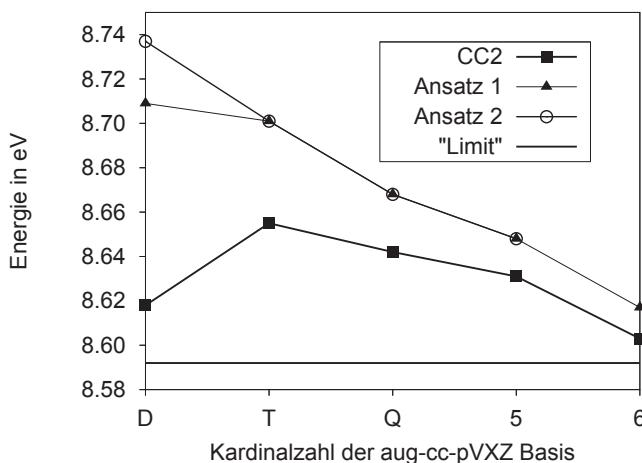


Abbildung D.15.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den  $C\ 1\Sigma^+$ -Übergang von BF in eV.

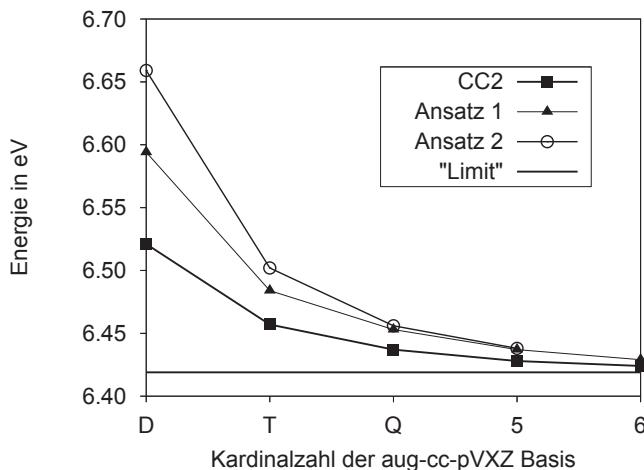


Abbildung D.16.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den  $A\ ^1\Pi$ -Übergang von BF in eV.

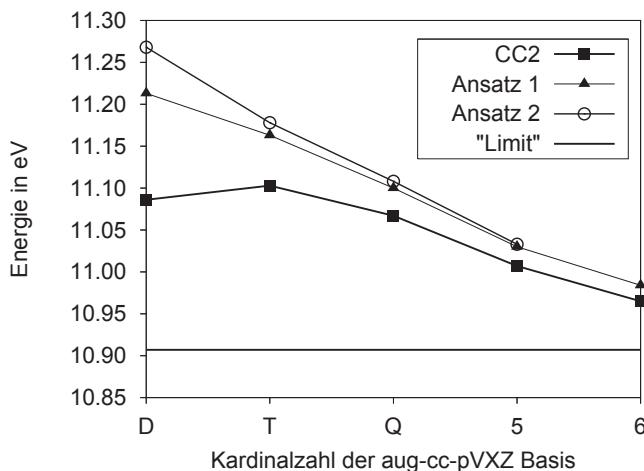


Abbildung D.17.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den  $B\ ^1\Sigma^+$ -Übergang von CO in eV.

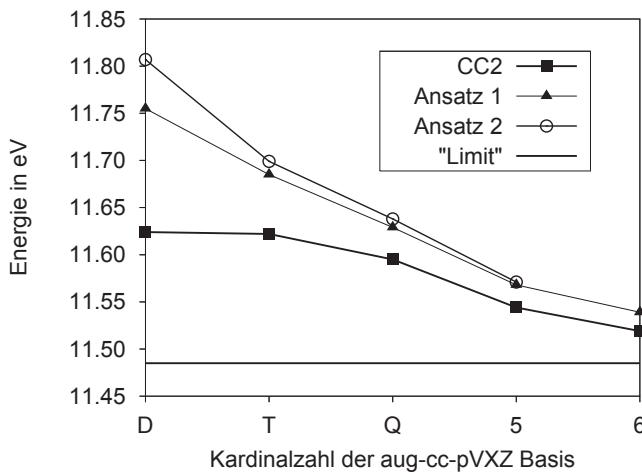


Abbildung D.18.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den  $\text{C}^1\Sigma^+$ -Übergang von CO in eV.

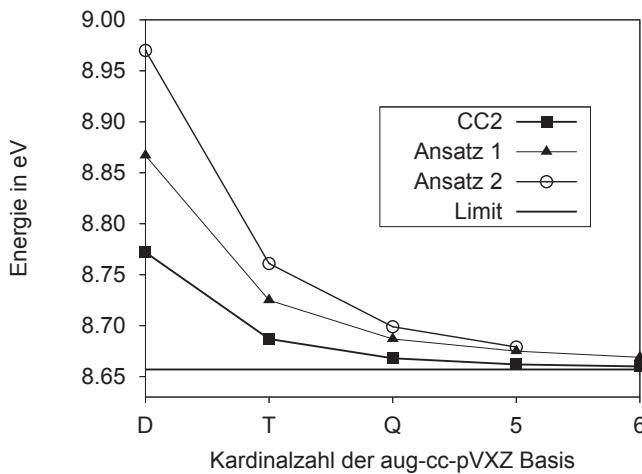


Abbildung D.19.: Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den  $\text{A}^1\Pi$ -Übergang von CO in eV.

Tabelle D.23.: Analyse der verschiedenen CC2-R12–Beiträge in meV zu den untersuchten Anregungsenergien von Be im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis  | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   HF \rangle$ |         | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |         | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}'_2]   HF \rangle$ |         |
|--------|---|---------|--|---------|--|---------|
|        | CC2   | CC2-R12 | CC2  | CC2-R12 | CC2  | CC2-R12 |
| sp     | 4981  | 4978    | 735  | 892     | -224   | -225    |
| spd    | 4923  | 4921    | 834  | 894     | -671   | -672    |
| spdf   | 4923  | 4922    | 865  | 895     | -773   | -773    |
| spdfg  | 4924  | 4924    | 878  | 895     | -807   | -807    |
| spdfgh | 4925  | 4925    | 883  | 895     | -821   | -821    |

Tabelle D.36.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.23) für die Analyse der CC2-R12–Anregungsenergien von Be.

| Basis  | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2]   HF \rangle$ |
|--------|---|---|
| sp     | 736   | -225  |
| spd    | 834   | -672  |
| spdf   | 866   | -773  |
| spdfg  | 878   | -807  |
| spdfgh | 883   | -821  |

| Basis  | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}'_2]   HF \rangle$ |
|--------|--|--|
| sp     | 156  | 0  |
| spd    | 60   | 0  |
| spdf   | 29   | 0  |
| spdfg  | 16   | 0  |
| spdfgh | 11   | 0  |

Tabelle D.24.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Beiträge in meV zu den untersuchten Anregungsenergien von Ne im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis   | $\langle \hat{R}_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |       |       |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2'}], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      |       |       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}_{2'}]   \text{HF} \rangle$ |     |    |    |
|---------|--|-------|-------|------|---|------|-------|-------|---|-----|----|----|
|         | CC2  | A1    | A2    | CC2  | A1  | A2   | CC2   | A1    | A2  | CC2 | A1 | A2 |
| sp      | 17954  | 17841 | 17861 | 1137 | 2089  | 2076 | -3962 | -3970 | -3992   |     |    |    |
| spd     | 17771  | 17740 | 17723 | 2054 | 2277  | 2410 | -4532 | -4533 | -4535   |     |    |    |
| spdf    | 17727  | 17714 | 17704 | 2274 | 2365  | 2445 | -4612 | -4612 | -4613   |     |    |    |
| spdfg   | 17711  | 17704 | 17700 | 2368 | 2416  | 2448 | -4616 | -4617 | -4617   |     |    |    |
| spdfgh  | 17706  | 17700 | 17699 | 2402 | 2437  | 2449 | -4618 | -4619 | -4619   |     |    |    |
| spdfghi | 17705  | 17699 | 17698 | 2417 | 2447  | 2450 | -4619 | -4618 | -4618   |     |    |    |

Tabelle D.25.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Beiträge in meV zu den untersuchten  $B^1\Sigma^+$ -Anregungsenergien von BH im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2y}]   \hat{R}_1   HF \rangle$ |      |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}_{2y}]   HF \rangle$ |       |       |
|-------------|---|------|------|--|------|------|--|-------|-------|
|             | CC2   | A1   | A2   | CC2  | A1   | A2   | CC2  | A1    | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 6295  | 6281 | 6208 | 884  | 1001 | 1040 | -970   | -976  | -983  |
| aug-cc-pVTZ | 6214  | 6207 | 6201 | 1044   | 1099 | 1107 | -1004  | -1006 | -1009 |
| aug-cc-pVQZ | 6188  | 6184 | 6182 | 1099   | 1129 | 1132 | -1014  | -1015 | -1016 |
| aug-cc-pV5Z | 6171  | 6169 | 6168 | 1120   | 1139 | 1140 | -1015  | -1016 | -1016 |
| aug-cc-pV6Z | 6164  | 6162 | 6162 | 1130   | 1146 | 1144 | -1015  | -1016 | -1016 |

Tabelle D.26.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Beiträge in meV zu den untersuchten  $A^1\Pi$ -Anregungsenergien von BH im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2y}]   \hat{R}_1   HF \rangle$ |      |       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}_{2y}]   HF \rangle$ |       |       |
|-------------|---|------|------|--|------|-------|--|-------|-------|
|             | CC2   | A1   | A2   | CC2  | A1   | A2    | CC2  | A1    | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 2800  | 2798 | 2799 | 1012   | 1133 | 1181  | -970   | -1009 | -1009 |
| aug-cc-pVTZ | 2803  | 2802 | 2802 | 118  | 1237 | 1247  | -1216  | -1217 | -1217 |
| aug-cc-pVQZ | 2803  | 2802 | 2802 | 1239   | 1268 | 1272  | -1284  | -1285 | -1285 |
| aug-cc-pV5Z | 2802  | 2801 | 1261 | 1280   | 1282 | -1310 | -1310  | -1310 | -1310 |
| aug-cc-pV6Z | 2802  | 2802 | 1271 | 1287   | 1285 | -1322 | -1322  | -1322 | -1322 |

Tabelle D.27.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Beiträge in meV zu den untersuchten  $B\ ^1\Sigma^+$ -Anregungsenergien von BF im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      |
|-------------|--|------|---|------|---|------|
|             | CC2  | A1   | A2  | CC2  | A1  | A2   |
| aug-cc-pVDZ | 8236   | 8229 | 8214  | 1020 | 1127  | 1173 |
| aug-cc-pVTZ | 8170   | 8166 | 8161  | 1183 | 1235  | 1241 |
| aug-cc-pVQZ | 8122   | 8120 | 8118  | 1239 | 1268  | 1269 |
| aug-cc-pV5Z | 8098   | 8096 | 8096  | 1261 | 1279  | 1280 |
| aug-cc-pV6Z | 8048   | 8047 | 8047  | 1267 | 1281  | 1281 |

Tabelle D.28.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Beiträge in meV zu den untersuchten  $C\ ^1\Sigma^+$ -Anregungsenergien von BF im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      |
|-------------|--|------|---|------|---|------|
|             | CC2  | A1   | A2  | CC2  | A1  | A2   |
| aug-cc-pVDZ | 8460   | 8445 | 8428  | 990  | 1096  | 1143 |
| aug-cc-pVTZ | 8352   | 8345 | 8340  | 1151 | 1203  | 1209 |
| aug-cc-pVQZ | 8276   | 8273 | 8271  | 1207 | 1236  | 1237 |
| aug-cc-pV5Z | 8235   | 8233 | 8232  | 1229 | 1248  | 1248 |
| aug-cc-pV6Z | 8197   | 8196 | 8196  | 1267 | 1255  | 1255 |

Tabelle D.29.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Beiträge in meV zu den untersuchten  $A\ ^1\Pi$ -Anregungsenergien von BF im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      |
|-------------|--|------|---|------|---|------|
|             | CC2  | A1   | A2  | CC2  | A1  | A2   |
| aug-cc-pVDZ | 6383   | 6377 | 6379  | 1382 | 1490  | 1547 |
| aug-cc-pVTZ | 6374   | 6370 | 6372  | 1558 | 1611  | 1620 |
| aug-cc-pVQZ | 6368   | 6366 | 6367  | 1620 | 1650  | 1652 |
| aug-cc-pV5Z | 6365   | 6363 | 6365  | 1645 | 1663  | 1665 |
| aug-cc-pV6Z | 6365   | 6364 | 6364  | 1656 | 1671  | 1671 |

Tabelle D.30.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Biträge in meV zu den untersuchten  $B\ ^1\Sigma^+$ -Anregungsenergien von CO im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   HF \rangle$ |       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2y}]   \hat{R}_1   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}_{2y}]   HF \rangle$ |       |
|-------------|---|-------|--|------|--|-------|
|             | CC2   | A1    | CC2  | A1   | CC2  | A1    |
| aug-cc-pVDZ | 11732   | 11710 | 11684  | 1341 | 1495   | 1571  |
| aug-cc-pVTZ | 11545   | 11535 | 11524  | 1589 | 1662   | 1684  |
| aug-cc-pVQZ | 11419   | 11414 | 11410  | 1665 | 1703   | 1715  |
| aug-cc-pV5Z | 11306   | 11303 | 11302  | 1688 | 1714   | 1718  |
| aug-cc-pV6Z | 11236   | 11234 | 1695   | 1716 | -2499  | -2500 |

Tabelle D.31.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Beiträge in meV zu den untersuchten  $C\ ^1\Sigma^+$ -Anregungsenergien von CO im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   HF \rangle$ |       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2y}], \hat{R}_1   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}_{2y}]   HF \rangle$ |       |
|-------------|---|-------|---|------|--|-------|
|             | CC2   | A1    | CC2   | A1   | CC2  | A1    |
| aug-cc-pVDZ | 11985   | 11961 | 11933   | 1276 | 1427   | 1503  |
| aug-cc-pVTZ | 11819   | 11809 | 11797   | 1515 | 1587   | 1609  |
| aug-cc-pVQZ | 11734   | 11730 | 11725   | 1592 | 1630   | 1641  |
| aug-cc-pV5Z | 11669   | 11666 | 11665   | 1619 | 1646   | 1649  |
| aug-cc-pV6Z | 11643   | 11640 | 1632  | 1653 | -2262  | -2263 |

Tabelle D.32.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Beiträge in meV zu den untersuchten  $A\ ^1\Pi$ -Anregungsenergien von CO im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}_{2y}], \hat{R}_1   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}_{2y}]   HF \rangle$ |       |
|-------------|---|------|---|------|--|-------|
|             | CC2   | A1   | CC2   | A1   | CC2  | A1    |
| aug-cc-pVDZ | 8713  | 8708 | 8706  | 2354 | 2519   | 2622  |
| aug-cc-pVTZ | 8683  | 8681 | 8681  | 2656 | 2734   | 2765  |
| aug-cc-pVQZ | 8673  | 8671 | 8672  | 2756 | 2796   | 2810  |
| aug-cc-pV5Z | 8670  | 8668 | 8669  | 2794 | 2822   | 2827  |
| aug-cc-pV6Z | 8669  | 8668 | 2811  | 2834 | -3169  | -3183 |

Tabelle D.33.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Beiträge in meV zu den untersuchten  $a^1\Pi_g$ -Anregungsenergien von N<sub>2</sub> im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}'_2]   \text{HF} \rangle$ |      |
|-------------|--|------|---|------|---|------|
|             | CC2  | A1   | A2  | CC2  | A1  | A2   |
| aug-cc-pVDZ | 9669   | 9666 | 9666  | 2862 | 3067  | 3206 |
| aug-cc-pVTZ | 9624   | 9623 | 9624  | 3240 | 3332  | 3382 |
| aug-cc-pVQZ | 9613   | 9611 | 9612  | 3361 | 3408  | 3431 |
| aug-cc-pV5Z | 9611   | 9610 | 9611  | 3410 | 3442  | 3451 |
| aug-cc-pV6Z | 9610   | 9610 | 9611  | 3430 | 3458  | 3457 |

Tabelle D.34.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Beiträge in meV zu den untersuchten  $a^1\Sigma_u^-$ -Anregungsenergien von N<sub>2</sub> im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}'_2]   \text{HF} \rangle$ |      |
|-------------|--|------|---|------|---|------|
|             | CC2  | A1   | A2  | CC2  | A1  | A2   |
| aug-cc-pVDZ | 8333   | 8323 | 8314  | 3827 | 4033  | 4207 |
| aug-cc-pVTZ | 8279   | 8275 | 8272  | 4217 | 4309  | 4372 |
| aug-cc-pVQZ | 8265   | 8263 | 8262  | 4348 | 4391  | 4421 |
| aug-cc-pV5Z | 8261   | 8259 | 8259  | 4399 | 4433  | 4443 |
| aug-cc-pV6Z | 8260   | 8258 | 8259  | 4422 | 4450  | 4449 |

Tabelle D.35.: Analyse der verschiedenen CC2-R12-Beiträge in meV zu den untersuchten  $w^1\Delta_u$ -Anregungsenergien von N<sub>2</sub> im Vergleich zum konventionellen CC2.

| Basis       | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2 + \hat{R}'_2]   \text{HF} \rangle$ |      |
|-------------|--|------|---|------|---|------|
|             | CC2  | A1   | A2  | CC2  | A1  | A2   |
| aug-cc-pVDZ | 8868   | 8854 | 8846  | 3968 | 4076  | 4243 |
| aug-cc-pVTZ | 8806   | 8801 | 8797  | 4251 | 4344  | 4405 |
| aug-cc-pVQZ | 8790   | 8788 | 8787  | 4381 | 4425  | 4454 |
| aug-cc-pV5Z | 8786   | 8783 | 8784  | 4433 | 4466  | 4477 |
| aug-cc-pV6Z | 8784   | 8783 | 8783  | 4455 | 4483  | 4483 |

Tabelle D.37.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.24) für die Analyse der CC2-R12–Anregungsenergien von Ne.

| Basis   | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2]   HF \rangle$ |       |
|---------|--|------|---|-------|
|         | A1   | A2   | A1  | A2    |
| sp      | 1130   | 1132 | -3965   | -3977 |
| spd     | 2052   | 2052 | -4531   | -4532 |
| spdf    | 2273   | 2273 | -4611   | -4611 |
| spdfg   | 2367   | 2367 | -4616   | -4616 |
| spdfgh  | 2402   | 2402 | -4618   | -4618 |
| spdfghi | 2416   | 2417 | -4618   | -4618 |
| Basis   | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2]   HF \rangle$ |       |
|         | A1   | A2   | A1  | A2    |
| sp      | 959  | 944  | -5  | -15   |
| spd     | 225  | 358  | -2  | -3    |
| spdf    | 92   | 172  | -1  | -2    |
| spdfg   | 49   | 81   | -1  | -1    |
| spdfgh  | 35   | 47   | -1  | -1    |
| spdfghi | 31   | 33   | 0   | 0     |

Tabelle D.38.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.25) für die Analyse der B  ${}^1\Sigma^+$ –CC2-R12–Anregungsenergien von BH.

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2]   HF \rangle$ |       |
|-------------|--|------|---|-------|
|             | A1   | A2   | A1  | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 884  | 891  | -971  | -972  |
| aug-cc-pVTZ | 1044   | 1046 | -1004   | -1004 |
| aug-cc-pVQZ | 1099   | 1100 | -1014   | -1014 |
| aug-cc-pV5Z | 1120   | 1120 | -1015   | -1015 |
| aug-cc-pV6Z | 1130   | 1130 | -1016   | -1015 |
| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2]   HF \rangle$ |       |
|             | A1   | A2   | A1  | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 118  | 149  | -4  | 11    |
| aug-cc-pVTZ | 55   | 61   | -2  | -5    |
| aug-cc-pVQZ | 30   | 32   | -1  | -1    |
| aug-cc-pV5Z | 19   | 20   | -1  | -1    |
| aug-cc-pV6Z | 16   | 14   | 0   | 0     |

Tabelle D.39.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.26) für die Analyse der A  $^1\Pi$ –CC2-R12–Anregungsenergien von BH.

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$  |      | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_2]   HF \rangle$  |       |
|-------------|---|------|--|-------|
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 1011  | 1021 | -1009  | -1009 |
| aug-cc-pVTZ | 1181  | 1183 | -1217  | -1217 |
| aug-cc-pVQZ | 1239  | 1239 | -1285  | -1285 |
| aug-cc-pV5Z | 1261  | 1261 | -1310  | -1310 |
| aug-cc-pV6Z | 1271  | 1271 | -1322  | -1322 |
| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}'_2]   HF \rangle$ |       |
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 121   | 161  | 0  | 0     |
| aug-cc-pVTZ | 55  | 64   | 0  | 0     |
| aug-cc-pVQZ | 30  | 33   | 0  | 0     |
| aug-cc-pV5Z | 19  | 21   | 0  | 0     |
| aug-cc-pV6Z | 17  | 14   | 0  | 0     |

 Tabelle D.40.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.27) für die Analyse der B  $^1\Sigma^+$ –CC2-R12–Anregungsenergien von BF.

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$  |      | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_2]   HF \rangle$  |       |
|-------------|---|------|--|-------|
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 1017  | 1027 | -1306  | -1304 |
| aug-cc-pVTZ | 1182  | 1181 | -1358  | -1355 |
| aug-cc-pVQZ | 1238  | 1237 | -1361  | -1360 |
| aug-cc-pV5Z | 1260  | 1260 | -1359  | -1358 |
| aug-cc-pV6Z | 1266  |      | -1340  |       |
| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}'_2]   HF \rangle$ |       |
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 110   | 146  | -8   | -10   |
| aug-cc-pVTZ | 53  | 60   | -5   | -5    |
| aug-cc-pVQZ | 30  | 32   | -3   | -3    |
| aug-cc-pV5Z | 19  | 20   | -2   | -2    |
| aug-cc-pV6Z | 15  |      | -2   |       |

Tabelle D.41.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.28) für die Analyse der C  $^1\Sigma^+$ –CC2-R12–Anregungsenergien von BF.

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2]   HF \rangle$ |       |
|-------------|--|------|---|-------|
|             | A1   | A2   | A1  | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 987  | 998  | -1039   | -1038 |
| aug-cc-pVTZ | 1150   | 1150 | -1075   | -1073 |
| aug-cc-pVQZ | 1207   | 1206 | -1078   | -1077 |
| aug-cc-pV5Z | 1229   | 1228 | -1078   | -1078 |
| aug-cc-pV6Z | 1240   |      | -1083   |       |

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |     | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}'_2]   HF \rangle$ |     |
|-------------|---|-----|--|-----|
|             | A1  | A2  | A1   | A2  |
| aug-cc-pVDZ | 109   | 145 | -7   | -14 |
| aug-cc-pVTZ | 53  | 59  | -2   | -4  |
| aug-cc-pVQZ | 29  | 31  | -1   | -1  |
| aug-cc-pV5Z | 19  | 20  | -1   | -1  |
| aug-cc-pV6Z | 15  |     | -1   |     |

Tabelle D.42.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.29) für die Analyse der A  $^1\Pi$ –CC2-R12–Anregungsenergien von BF.

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2]   HF \rangle$ |       |
|-------------|--|------|---|-------|
|             | A1   | A2   | A1  | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 1374   | 1386 | -1418   | -1415 |
| aug-cc-pVTZ | 1555   | 1554 | -1662   | -1660 |
| aug-cc-pVQZ | 1619   | 1618 | -1741   | -1740 |
| aug-cc-pV5Z | 1643   | 1643 | -1773   | -1773 |
| aug-cc-pV6Z | 1655   |      | -1788   |       |

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |     | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}'_2]   HF \rangle$ |     |
|-------------|---|-----|--|-----|
|             | A1  | A2  | A1   | A2  |
| aug-cc-pVDZ | 116   | 161 | -41  | -37 |
| aug-cc-pVTZ | 56  | 66  | -27  | -20 |
| aug-cc-pVQZ | 31  | 34  | -14  | -14 |
| aug-cc-pV5Z | 20  | 22  | -10  | -10 |
| aug-cc-pV6Z | 16  |     | -10  |     |

Tabelle D.43.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.30) für die Analyse der B  $^1\Sigma^+$ –CC2-R12–Anregungsenergien von CO.

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$  |      | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_2]   HF \rangle$  |       |
|-------------|---|------|--|-------|
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 1338  | 1346 | -2515  | -2509 |
| aug-cc-pVTZ | 1588  | 1588 | -2572  | -2567 |
| aug-cc-pVQZ | 1664  | 1664 | -2557  | -2555 |
| aug-cc-pV5Z | 1687  | 1687 | -2521  | -2520 |
| aug-cc-pV6Z | 1694  |      | -2499  |       |
| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}'_2]   HF \rangle$ |       |
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 157   | 225  | -12  | -17   |
| aug-cc-pVTZ | 74  | 96   | -6   | -7    |
| aug-cc-pVQZ | 39  | 51   | -3   | -4    |
| aug-cc-pV5Z | 27  | 31   | -2   | -2    |
| aug-cc-pV6Z | 22  |      | -1   |       |

 Tabelle D.44.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.31) für die Analyse der C  $^1\Sigma^+$ –CC2-R12–Anregungsenergien von CO.

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$  |      | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_2]   HF \rangle$  |       |
|-------------|---|------|--|-------|
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 1271  | 1279 | -2081  | -2073 |
| aug-cc-pVTZ | 1513  | 1514 | -2191  | -2186 |
| aug-cc-pVQZ | 1591  | 1591 | -2232  | -2230 |
| aug-cc-pV5Z | 1619  | 1618 | -2262  | -2261 |
| aug-cc-pV6Z | 1631  |      | -2281  |       |
| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}'_2]   HF \rangle$ |       |
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 156   | 224  | -5   | -11   |
| aug-cc-pVTZ | 74  | 95   | -2   | -3    |
| aug-cc-pVQZ | 39  | 50   | -1   | -1    |
| aug-cc-pV5Z | 27  | 31   | -1   | -1    |
| aug-cc-pV6Z | 22  |      | 0  |       |

Tabelle D.45.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.32) für die Analyse der A  $^1\Pi$ –CC2-R12–Anregungsenergien von CO.

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2]   HF \rangle$ |       |
|-------------|--|------|---|-------|
|             | A1   | A2   | A1  | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 2346   | 2361 | -2630   | -2629 |
| aug-cc-pVTZ | 2653   | 2653 | -2998   | -2995 |
| aug-cc-pVQZ | 2754   | 2753 | -3108   | -3107 |
| aug-cc-pV5Z | 2793   | 2792 | -3150   | -3149 |
| aug-cc-pV6Z | 2810   |      | -3168   |       |

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |     | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_2]   HF \rangle$ |     |
|-------------|---|-----|---|-----|
|             | A1  | A2  | A1  | A2  |
| aug-cc-pVDZ | 173   | 261 | -78   | -82 |
| aug-cc-pVTZ | 81  | 112 | -43   | -42 |
| aug-cc-pVQZ | 42  | 57  | -23   | -28 |
| aug-cc-pV5Z | 29  | 35  | -17   | -18 |
| aug-cc-pV6Z | 24  |     | -15   |     |

Tabelle D.46.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.33) für die Analyse der a  $^1\Pi_g$ –CC2-R12–Anregungsenergien von N<sub>2</sub>.

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2]   HF \rangle$ |       |
|-------------|--|------|---|-------|
|             | A1   | A2   | A1  | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 2860   | 2880 | -3417   | -3427 |
| aug-cc-pVTZ | 3239   | 3245 | -3841   | -3846 |
| aug-cc-pVQZ | 3361   | 3362 | -3965   | -3968 |
| aug-cc-pV5Z | 3409   | 3409 | -4013   | -4014 |
| aug-cc-pV6Z | 3430   | 3430 | -4034   | -4035 |

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |     | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_2]   HF \rangle$ |     |
|-------------|---|-----|---|-----|
|             | A1  | A2  | A1  | A2  |
| aug-cc-pVDZ | 207   | 326 | -81   | -88 |
| aug-cc-pVTZ | 93  | 137 | -43   | -45 |
| aug-cc-pVQZ | 47  | 69  | -24   | -29 |
| aug-cc-pV5Z | 33  | 42  | -17   | -19 |
| aug-cc-pV6Z | 28  | 27  | -15   | -13 |

Tabelle D.47.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.34) für die Analyse der  $a' \Sigma_u^-$ –CC2-R12–Anregungenergien von N<sub>2</sub>.

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$  |      | $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{R}_2]   HF \rangle$          |       |
|-------------|---|------|--|-------|
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 3828  | 3864 | -1857  | -1859 |
| aug-cc-pVTZ | 4218  | 4229 | -2323  | -2324 |
| aug-cc-pVQZ | 4348  | 4351 | -2448  | -2448 |
| aug-cc-pV5Z | 4399  | 4401 | -2494  | -2495 |
| aug-cc-pV6Z | 4421  | 4422 | -2515  | -2515 |
| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}'_2]   HF \rangle$ |       |
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 205   | 343  | -56  | -97   |
| aug-cc-pVTZ | 91  | 143  | -31  | -40   |
| aug-cc-pVQZ | 43  | 70   | -13  | -23   |
| aug-cc-pV5Z | 34  | 42   | -11  | -14   |
| aug-cc-pV6Z | 29  | 27   | -10  | -10   |

 Tabelle D.48.: R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.35) für die Analyse der  $w \Delta_u$ –CC2-R12–Anregungenergien von N<sub>2</sub>.

| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$  |      | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}_2]   HF \rangle$  |       |
|-------------|---|------|--|-------|
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 3872  | 3906 | -1955  | -1959 |
| aug-cc-pVTZ | 4253  | 4263 | -2390  | -2391 |
| aug-cc-pVQZ | 4382  | 4385 | -2517  | -2517 |
| aug-cc-pV5Z | 4433  | 4435 | -2566  | -2566 |
| aug-cc-pV6Z | 4455  | 4456 | -2588  | -2588 |
| Basis       | $\langle R_1   [[\hat{H}, \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   HF \rangle$ |      | $\langle R_1   [\tilde{\hat{H}}, \hat{R}'_2]   HF \rangle$ |       |
|             | A1  | A2   | A1   | A2    |
| aug-cc-pVDZ | 204   | 337  | -104   | -98   |
| aug-cc-pVTZ | 91  | 142  | -55  | -49   |
| aug-cc-pVQZ | 43  | 69   | -29  | -31   |
| aug-cc-pV5Z | 33  | 42   | -20  | -20   |
| aug-cc-pV6Z | 28  | 27   | -17  | -14   |



## E. Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 9

Tabelle E.1.: Berechnete Grundzustandsenergien in  $E_h$  und Energiedifferenzen  $\Delta R12$  in  $mE_h$ .

|                | SCF         | MP2         | $\Delta R12^a$ | CCSD        | $\Delta(R12)^b$ | $\Delta R12^c$ |
|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-----------------|----------------|
| Ne             |             |             |                |             |                 |                |
| aug-cc-pVQZ    | -128.496350 | -128.703223 | -94.714        | -128.700504 | -84.974         | -110.250       |
| aug-cc-pVTZ    | -128.53273  | -128.805792 | -32.934        | -128.807368 | -27.147         | -33.741        |
| aug-cc-pV5Z    | -128.543756 | -128.840999 | -15.273        | -128.841514 | -11.557         | -12.675        |
| aug-cc-pV6Z    | -128.546786 | -128.854755 | -8.657         | -128.853584 | -6.191          | -6.417         |
| F <sup>-</sup> |             |             |                |             |                 |                |
| aug-cc-pVQZ    | -128.547062 | -128.859935 | -5.665         | -128.857669 | -3.914          | -3.886         |
| aug-cc-pVDZ    | -99.428282  | -99.665948  | -70.608        | -99.663690  | -61.350         | -77.673        |
| aug-cc-pVTZ    | -99.450807  | -99.745879  | -23.500        | -99.739301  | -18.437         | -21.998        |
| aug-cc-pV5Z    | -99.457462  | -99.774407  | -10.427        | -99.765819  | -7.296          | -8.666         |
| aug-cc-pV6Z    | -99.459261  | -99.785557  | -6.290         | -99.774889  | -4.082          | -4.455         |
|                | -99.459430  | -99.789971  | -3.798         | -99.778066  | -2.363          | -2.543         |

<sup>a</sup>  $\Delta R12 = \Delta R12(\text{MP2}) = \text{MP2}-R12 - \text{MP2}$ 
<sup>b</sup>  $\Delta(R12) = \Delta R12(\text{CCSD}(R12)) = \text{CCSD}(R12) - \text{CCSD}$ 
<sup>c</sup>  $\Delta R12 = \Delta R12(\text{CCSD-R12}) = \text{CCSD-R12} - \text{CCSD}$

Tabelle E.2.: Berechnete Grundzustandsenergien in  $E_h$  und Energiedifferenzen  $\Delta R12$  in  $mE_h$ .

|       |             | SCF         | MP2         | $\Delta R12^a$ | CCSD        | $\Delta(R12)^b$ | $\Delta R12^c$ |
|-------|-------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-----------------|----------------|
| BH    | aug-cc-pVQZ | -25.126427  | -25.188800  | -11.882        | -25.246240  | -7.809          | -10.130        |
|       | aug-cc-pVTZ | -25.130201  | -25.204590  | -4.165         | -25.229381  | -2.143          | -2.592         |
|       | aug-cc-pVQZ | -25.131371  | -25.210004  | -2.004         | -25.233103  | -0.788          | -0.825         |
|       | aug-cc-pV5Z | -25.131597  | -25.211809  | -1.224         | -25.234054  | -0.426          | -0.423         |
|       | aug-cc-pV6Z | -25.131630  | -25.212557  | -0.815         | -25.234365  | -0.265          | -0.258         |
|       | aug-cc-pVDZ | -100.033466 | -100.235737 | -76.612        | -100.239446 | -66.485         | -86.390        |
| HF    | aug-cc-pVTZ | -100.061069 | -100.340865 | -26.893        | -100.342043 | -20.966         | -25.315        |
|       | aug-cc-pVQZ | -100.068559 | -100.369758 | -12.308        | -100.369101 | -8.676          | -9.480         |
|       | aug-cc-pV5Z | -100.070573 | -100.380557 | -7.004         | -100.378040 | -4.644          | -4.754         |
|       | aug-cc-pV6Z | -100.070770 | -100.384701 | -4.550         | -100.381087 | -2.907          | -2.880         |
|       | aug-cc-pVDZ | -108.960650 | -109.214291 | -136.280       | -109.280460 | -60.882         | -82.316        |
|       | aug-cc-pVTZ | -108.984698 | -109.364163 | -24.017        | -109.361574 | -17.306         | -22.644        |
| $N_2$ | aug-cc-pVQZ | -108.991558 | -109.393288 | -11.244        | -109.386793 | -6.950          | -7.682         |
|       | aug-cc-pV5Z | -108.992959 | -109.403739 | -6.524         | -109.394586 | -3.741          | -3.801         |
|       | aug-cc-pV6Z | -108.993135 | -109.407910 | -4.432         | -109.397297 | -2.421          | -2.390         |
|       | aug-cc-pVDZ | -112.754691 | -113.053968 | -74.152        | -113.000979 | -62.301         | -81.893        |
|       | aug-cc-pVTZ | -112.781433 | -113.142172 | -26.125        | -113.144520 | -19.169         | -23.372        |
|       | aug-cc-pVQZ | -112.789036 | -113.172824 | -12.177        | -113.171610 | -7.772          | -8.361         |
| CO    | aug-cc-pV5Z | -112.790658 | -113.183877 | -7.059         | -113.180060 | -4.176          | -4.207         |
|       | aug-cc-pV6Z | -112.790848 | -113.188297 | -4.630         | -113.183008 | -2.614          | -2.580         |

<sup>a</sup>  $\Delta R12 = \Delta R12(\text{MP2}) = \text{MP2}-\text{R12} - \text{MP2}$ <sup>b</sup>  $\Delta(R12) = \Delta R12(\text{CCSD}(\text{R12})) - \text{CCSD}(\text{R12}) - \text{CCSD}$ <sup>c</sup>  $\Delta R12 = \Delta R12(\text{CCSD-R12}) - \text{CCSD-R12} - \text{CCSD}$

Tabelle E.3.: Berechnete Grundzustandsenergien in  $E_h$  und Energiedifferenzen  $\Delta R12$  in  $mE_h$ .

|        |             | SCF        | MP2        | $\Delta R12^a$ | CCSD       | $\Delta (R12)^b$ | $\Delta R12^c$ |
|--------|-------------|------------|------------|----------------|------------|------------------|----------------|
| $H_2O$ | aug-cc-pVQZ | -76.041428 | -76.260765 | -60.493        | -76.268334 | -50.559          | -65.058        |
|        | aug-cc-pVTZ | -76.060613 | -76.328958 | -20.991        | -76.333665 | -15.362          | -17.877        |
|        | aug-cc-pVQZ | -76.066001 | -76.351913 | -9.651         | -76.354214 | -6.278           | -6.670         |
|        | aug-cc-pV5Z | -76.067321 | -76.360225 | -5.412         | -76.360648 | -3.295           | -3.318         |
| $NH_3$ | aug-cc-pV6Z | -76.067462 | -76.363417 | -3.514         | -76.362813 | -2.058           | -2.032         |
|        | aug-cc-pVDZ | -56.205440 | -56.404695 | -46.418        | -56.419711 | -37.357          | -48.294        |
|        | aug-cc-pVTZ | -56.20384  | -56.460537 | -15.367        | -56.472206 | -10.444          | -11.864        |
|        | aug-cc-pVQZ | -56.224035 | -56.477772 | -7.156         | -56.486781 | -4.246           | -4.405         |
| $CH_4$ | aug-cc-pV5Z | -56.224917 | -56.488325 | -4.020         | -56.490314 | -3.042           | -3.032         |
|        | aug-cc-pV6Z | -56.225022 | -56.486175 | -2.644         | -56.492044 | -1.950           | -1.922         |
|        | aug-cc-pVDZ | -40.199598 | -40.367327 | -35.547        | -40.390626 | -27.477          | -35.980        |
|        | aug-cc-pVTZ | -40.213666 | -40.414459 | -11.206        | -40.434357 | -7.051           | -8.119         |
|        | aug-cc-pVQZ | -40.216298 | -40.427402 | -5.145         | -40.444722 | -2.787           | -2.908         |
|        | aug-cc-pV5Z | -40.217005 | -40.431896 | -2.956         | -40.447765 | -1.489           | -1.474         |

a,b,c Analog zu Tabelle E.1.

Tabelle E.4.: Berechnete Beiträge zur Grundzustandsenergie aus  $\hat{T}_1$ ,  $\hat{T}_2$  und  $\hat{T}_{2'}$  in  $mE_h$ .

|                | CCSD(R12)                 |                   |              | CCSD-R12                  |                   |              |
|----------------|---------------------------|-------------------|--------------|---------------------------|-------------------|--------------|
|                | $E(\hat{T}_1, \hat{T}_2)$ | $E(\hat{T}_{2'})$ | $\Delta R12$ | $E(\hat{T}_1, \hat{T}_2)$ | $E(\hat{T}_{2'})$ | $\Delta R12$ |
| Ne             | aug-cc-pVQZ               | -204.693          | -90.435      | -84.974                   | -202.910          | -117.494     |
|                | aug-cc-pVTZ               | -271.103          | -30.138      | -27.147                   | -270.346          | -37.489      |
|                | aug-cc-pVQZ               | -295.924          | -13.391      | -11.557                   | -295.752          | -14.681      |
|                | aug-cc-pV5Z               | -305.614          | -7.376       | -6.191                    | -305.573          | -7.644       |
|                | aug-cc-pV6Z               | -309.777          | -4.744       | -3.914                    | -309.784          | -4.709       |
| F <sup>-</sup> | aug-cc-pVDZ               | -229.019          | -66.739      | -61.350                   | -227.444          | -84.636      |
|                | aug-cc-pVTZ               | -285.832          | -21.099      | -18.437                   | -285.284          | -25.209      |
|                | aug-cc-pVQZ               | -306.817          | -8.836       | -7.296                    | -306.534          | -10.490      |
|                | aug-cc-pV5Z               | -314.575          | -5.134       | -4.082                    | -314.481          | -5.602       |
|                | aug-cc-pV6Z               | -317.966          | -3.032       | -2.363                    | -317.915          | -3.264       |
|                |                           |                   |              |                           |                   | -2.543       |
|                |                           |                   |              |                           |                   | -318.636     |

Tabelle E.5.: Berechnete Beiträge zur Grundzustandsenergie aus  $\hat{T}_1$ ,  $\hat{T}_2$  und  $\hat{T}_2'$  in  $mE_h$ .

|                | CCSD(R12)                 |                 |              | CCSD-R12                  |                 |              | $E_{CCSD} - E_{SCF}$ |
|----------------|---------------------------|-----------------|--------------|---------------------------|-----------------|--------------|----------------------|
|                | $E(\hat{T}_1, \hat{T}_2)$ | $E(\hat{T}_2')$ | $\Delta R12$ | $E(\hat{T}_1, \hat{T}_2)$ | $E(\hat{T}_2')$ | $\Delta R12$ |                      |
| BH             | -87.678                   | -9.944          | -7.809       | -87.107                   | -12.836         | -10.130      | -89.813              |
|                | -98.262                   | -3.060          | -2.143       | -98.076                   | -3.696          | -2.592       | -99.180              |
|                | -101.236                  | -1.284          | -0.788       | -101.216                  | -1.341          | -0.825       | -101.733             |
|                | -102.146                  | -0.737          | -0.426       | -102.148                  | -0.732          | -0.423       | -102.457             |
|                | -102.258                  | -0.474          | -0.265       | -102.532                  | -0.461          | -0.258       | -102.735             |
|                | -220.264                  | -72.201         | -66.485      | -218.383                  | -93.987         | -86.390      | -225.980             |
| HF             | -277.929                  | -24.012         | -20.966      | -277.276                  | -29.013         | -25.315      | -280.974             |
|                | -298.773                  | -10.446         | -8.676       | -298.614                  | -11.408         | -9.480       | -300.542             |
|                | -306.348                  | -5.763          | -4.644       | -306.324                  | -5.897          | -4.754       | -307.467             |
|                | -309.549                  | -3.674          | -2.907       | -309.557                  | -3.639          | -2.880       | -310.316             |
|                | -299.236                  | -69.353         | -62.301      | -297.011                  | -91.170         | -81.893      | -306.288             |
|                | -359.487                  | -22.769         | -19.169      | -358.724                  | -27.735         | -23.372      | -363.187             |
| CO             | -380.465                  | -9.881          | -7.772       | -380.317                  | -10.618         | -8.361       | -382.573             |
|                | -388.068                  | -5.510          | -4.176       | -388.062                  | -5.547          | -4.207       | -389.402             |
|                | -391.244                  | -3.529          | -2.614       | -391.259                  | -3.480          | -2.580       | -392.159             |
|                | -312.546                  | -68.146         | -60.882      | -310.007                  | -92.119         | -82.316      | -319.810             |
|                | -373.360                  | -20.822         | -17.306      | -372.286                  | -27.234         | -22.644      | -376.876             |
|                | -393.165                  | -9.020          | -6.950       | -392.952                  | -9.965          | -7.682       | -395.235             |
| N <sub>2</sub> | -400.331                  | -5.037          | -3.741       | -400.313                  | -5.115          | -3.801       | -401.627             |
|                | -403.243                  | -3.339          | -2.421       | -403.257                  | -3.294          | -2.390       | -404.161             |

Tabelle E.6.: Berechnete Beiträge zur Grundzustandsenergie aus  $\hat{T}_1$ ,  $\hat{T}_2$  und  $\hat{T}_2$  in  $mE_h$ .

|                      |             | CCSD(R12)     |          |              | CCSD-R12      |          |              | $E_{\text{CCSD}} - E_{\text{SCF}}$ |
|----------------------|-------------|---------------|----------|--------------|---------------|----------|--------------|------------------------------------|
|                      |             | $E(T_1, T_2)$ | $E(T_2)$ | $\Delta R12$ | $E(T_1, T_2)$ | $E(T_2)$ | $\Delta R12$ |                                    |
| $\text{H}_2\text{O}$ | aug-cc-pVQZ | -221.481      | -56.184  | -50.559      | -219.735      | -72.430  | -65.058      | -227.106                           |
|                      | aug-cc-pVTZ | -270.192      | -18.222  | -15.362      | -269.714      | -21.215  | -17.877      | -273.052                           |
|                      | aug-cc-pVQZ | -286.597      | -7.895   | -6.278       | -286.500      | -8.383   | -6.670       | -288.213                           |
|                      | aug-cc-pV5Z | -292.341      | -4.281   | -3.295       | -292.336      | -4.309   | -3.318       | -293.328                           |
|                      | aug-cc-pV6Z | -294.683      | -2.726   | -2.058       | -294.692      | -2.691   | -2.032       | -295.350                           |
|                      | aug-cc-pVDZ | -186.548      | -31.957  | -27.477      | -185.122      | -41.886  | -35.980      | -191.028                           |
|                      | aug-cc-pVTZ | -218.684      | -9.057   | -7.051       | -218.375      | -10.435  | -8.119       | -220.691                           |
|                      | aug-cc-pVQZ | -227.358      | -3.853   | -2.787       | -227.315      | -4.018   | -2.908       | -228.425                           |
| $\text{CH}_4$        | aug-cc-pV5Z | -230.114      | -2.134   | -1.489       | -230.122      | -2.112   | -1.474       | -230.760                           |
|                      | aug-cc-pVDZ | -209.154      | -42.474  | -37.357      | -207.565      | -54.999  | -48.294      | -214.271                           |
|                      | aug-cc-pVTZ | -249.370      | -12.895  | -10.444      | -249.036      | -14.650  | -11.864      | -251.822                           |
|                      | aug-cc-pVQZ | -261.386      | -5.607   | -4.246       | -261.339      | -5.813   | -4.405       | -262.746                           |
| $\text{NH}_3$        | aug-cc-pV5Z | -265.397      | -3.042   | -3.042       | -265.402      | -3.026   | -3.032       | -265.397                           |
|                      | aug-cc-pVDZ | -267.011      | -1.961   | -1.950       | -267.022      | -1.922   | -1.922       | -267.022                           |

Tabelle E.7.: Berechnete Grundzustandsenergien in  $E_h$  und Energiedifferenzen in  $mE_h$ . Es wurde eine 19s14p8d6f4g3h2i Basis (9s6p4d3f2g für H) als Orbital- und Auxiliarbasis verwendet.

|                               | SCF         | MP2         | $\Delta R12^a$ | CCSD        | $\Delta(R12)^b$ | $\Delta R12^c$ |
|-------------------------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-----------------|----------------|
| HF                            | -100.070779 | -100.385261 | -5.208         | -100.381539 | -3.291          | -3.226         |
| H <sub>2</sub> O              | -76.067391  | -76.363531  | -4.330         | -76.362936  | -2.515          | -2.457         |
| CH <sub>2</sub>               | -100.070779 | -39.049673  | -2.177         | -39.070636  | -0.968          | -0.939         |
| F <sub>2</sub>                | -198.773806 | -199.375405 | -9.617         | -199.368727 | -6.076          | -5.968         |
| N <sub>2</sub>                | -108.992934 | -109.408683 | -5.279         | -109.397732 | -2.875          | -2.804         |
| CH <sub>4</sub>               | -198.773806 | -40.433215  | -2.802         | -40.448575  | -1.365          | -1.323         |
| HCN                           | -92.915579  | -93.297521  | -4.794         | -93.292702  | -2.484          | -2.412         |
| HNC                           | -92.900156  | -93.269223  | -4.770         | -93.269609  | -2.475          | -2.404         |
| NH                            | -92.915579  | -56.485916  | -3.480         | -56.492476  | -1.849          | -1.802         |
| CO                            | -112.790636 | -113.189124 | -5.515         | -113.183500 | -3.092          | -3.017         |
| CO <sub>2</sub>               | -187.725049 | -188.401612 | -9.537         | -188.378721 | -5.557          | -5.429         |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | -112.790636 | -77.196391  | -4.250         | -77.200098  | -2.074          | -2.008         |

<sup>a</sup>  $\Delta R12 = \Delta R12(\text{MP2}) = \text{MP2}-\text{R12} - \text{MP2}$

<sup>b</sup>  $\Delta(R12) = \Delta R12(\text{CCSD}(\text{R12})) = \text{CCSD}(\text{R12}) - \text{CCSD}$

<sup>c</sup>  $\Delta R12 = \Delta R12(\text{CCSD}-\text{R12}) = \text{CCSD}-\text{R12} - \text{CCSD}$

Tabelle E.8.: Berechnete Grundzustandsenergien in  $E_h$  und Energiedifferenzen in  $mE_h$ . Es wurde eine 19s14p8d6f4g3h2i Basis (9s6p4d3f2g für H) als Orbital- und Auxiliarbasis verwendet.

|                               | CCSD[T]     | $\Delta(R12)^a$ | $\Delta R12^b$ | CCSD(T)     | $\Delta(R12)^c$ | $\Delta R12^d$ |
|-------------------------------|-------------|-----------------|----------------|-------------|-----------------|----------------|
| HF                            | -100.390605 | -3.253          | -3.189         | -100.390267 | -3.259          | -3.194         |
| H <sub>2</sub> O              | -76.372998  | -2.477          | -2.421         | -76.372703  | -2.480          | -2.424         |
| CH <sub>2</sub>               | -39.076365  | -0.947          | -0.919         | -39.076255  | -0.947          | -0.919         |
| F <sub>2</sub>                | -199.392197 | -5.990          | -5.884         | -199.391333 | -5.996          | -5.890         |
| N <sub>2</sub>                | -109.419799 | -2.810          | -2.741         | -109.418895 | -2.809          | -2.740         |
| CH <sub>4</sub>               | -40.456007  | -1.344          | -1.304         | -40.455763  | -1.342          | -1.302         |
| HCN                           | -93.313789  | -2.420          | -2.351         | -93.312928  | -2.420          | -2.351         |
| HNC                           | -93.290147  | -2.412          | -2.343         | -93.289213  | -2.414          | -2.345         |
| NH                            | -56.501961  | -1.819          | -1.773         | -56.501712  | -1.818          | -1.772         |
| CO                            | -113.204364 | -3.022          | -2.949         | -113.202965 | -3.031          | -2.958         |
| CO <sub>2</sub>               | -188.413821 | -5.440          | -5.316         | -188.411613 | -5.453          | -5.328         |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | -77.219171  | -2.018          | -1.954         | -77.218507  | -2.017          | -1.953         |

<sup>a</sup>  $\Delta(R12) = \Delta R12(\text{CCSD}[\text{T}](\text{R12})) = \text{CCSD}[\text{T}](\text{R12}) - \text{CCSD}[\text{T}]$

<sup>b</sup>  $\Delta R12 = \Delta R12(\text{CCSD}[\text{T}]-\text{R12}) = \text{CCSD}[\text{T}]-\text{R12} - \text{CCSD}[\text{T}]$

<sup>c</sup>  $\Delta(R12) = \Delta R12(\text{CCSD}(\text{T})(\text{R12})) = \text{CCSD}(\text{T})(\text{R12}) - \text{CCSD}(\text{T})$

<sup>d</sup>  $\Delta R12 = \Delta R12(\text{CCSD}(\text{T})-\text{R12}) = \text{CCSD}(\text{T})-\text{R12} - \text{CCSD}(\text{T})$

Tabelle E.9.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge in  $mE_h$ . Verwendet wurde eine 19s14p8d6f4g3h2i (9s6p4d3f2g für H) Basis als Auxiliärbasis.

|       |             | $\Delta R12(\text{MP2})^a$ | $\Delta R12(\text{CCSD(R12)})^b$ |
|-------|-------------|----------------------------|----------------------------------|
| Ne    | aug-cc-pVDZ | -45.753                    | -38.618                          |
|       | aug-cc-pVTZ | -20.423                    | -15.784                          |
|       | aug-cc-pVQZ | -10.051                    | -7.326                           |
|       | aug-cc-pV5Z | -7.551                     | -5.305                           |
|       | aug-cc-pV6Z | -6.363                     | -4.376                           |
| $F^-$ | aug-cc-pVDZ | -35.008                    | -27.324                          |
|       | aug-cc-pVTZ | -14.665                    | -10.291                          |
|       | aug-cc-pVQZ | -8.223                     | -5.416                           |
|       | aug-cc-pV5Z | -5.591                     | -3.538                           |
|       | aug-cc-pV6Z | -4.411                     | -2.724                           |

a,b Analog zu Tabelle E.1.

Tabelle E.10.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge in  $mE_h$ . Verwendet wurde eine 19s14p8d6f4g3h2i (9s6p4d3f2g für H) Basis als Auxiliarbasis.

|        |             | $\Delta R12(\text{MP2})^a$ | $\Delta R12(\text{CCSD}(\text{R12}))^b$ |
|--------|-------------|----------------------------|---|
| BH     | aug-cc-pVDZ | -9.141                     | -4.251                                  |
|        | aug-cc-pVTZ | -4.077                     | -1.563                                  |
|        | aug-cc-pVQZ | -2.183                     | -0.748                                  |
|        | aug-cc-pV5Z | -1.385                     | -0.453                                  |
|        | aug-cc-pV6Z | -1.279                     | -0.416                                  |
| HF     | aug-cc-pVDZ | -38.409                    | -30.815                                 |
|        | aug-cc-pVTZ | -17.229                    | -12.503                                 |
|        | aug-cc-pVQZ | -8.630                     | -5.853                                  |
|        | aug-cc-pV5Z | -6.249                     | -4.066                                  |
|        | aug-cc-pV6Z | -5.446                     | -3.436                                  |
| $N_2$  | aug-cc-pVDZ | -101.520                   | -27.809                                 |
|        | aug-cc-pVTZ | -17.527                    | -11.244                                 |
|        | aug-cc-pVQZ | -8.875                     | -5.207                                  |
|        | aug-cc-pV5Z | -6.400                     | -3.596                                  |
|        | aug-cc-pV6Z | -5.455                     | -2.991                                  |
| CO     | aug-cc-pVDZ | -40.264                    | -29.795                                 |
|        | aug-cc-pVTZ | -18.627                    | -12.223                                 |
|        | aug-cc-pVQZ | -9.657                     | -5.833                                  |
|        | aug-cc-pV5Z | -6.820                     | -3.947                                  |
|        | aug-cc-pV6Z | -5.746                     | -3.248                                  |
| $H_2O$ | aug-cc-pVDZ | -31.688                    | -23.968                                 |
|        | aug-cc-pVTZ | -14.175                    | -9.551                                  |
|        | aug-cc-pVQZ | -7.237                     | -4.521                                  |
|        | aug-cc-pV5Z | -5.000                     | -2.988                                  |
|        | aug-cc-pV6Z | -4.550                     | -2.608                                  |
| $NH_3$ | aug-cc-pVDZ | -26.459                    | -18.747                                 |
|        | aug-cc-pVTZ | -11.464                    | -7.085                                  |
|        | aug-cc-pVQZ | -5.854                     | -3.331                                  |
| $CH_4$ | aug-cc-pVDZ | -23.057                    | -15.248                                 |
|        | aug-cc-pVTZ | -9.308                     | -5.241                                  |
|        | aug-cc-pVQZ | -4.751                     | -2.460                                  |

<sup>a,b</sup> Analog zu Tabelle E.1.

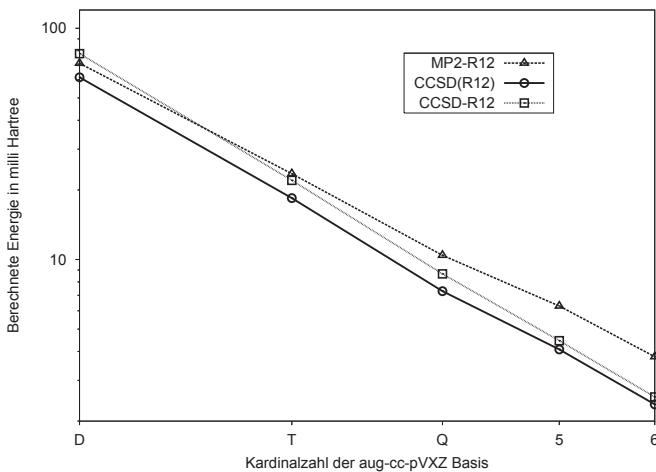


Abbildung E.1.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für  $F^-$  in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

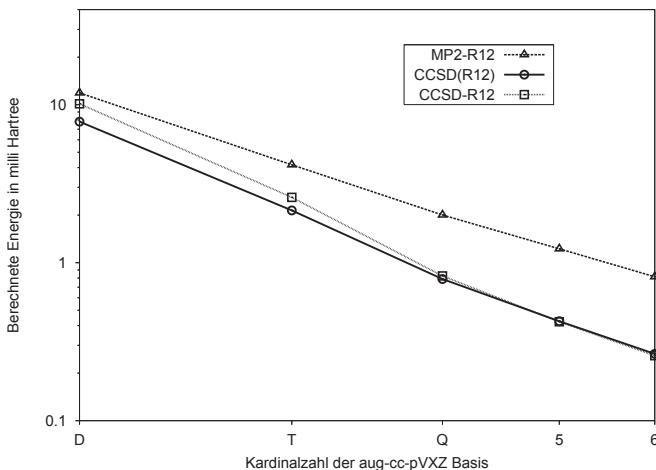


Abbildung E.2.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für BH in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

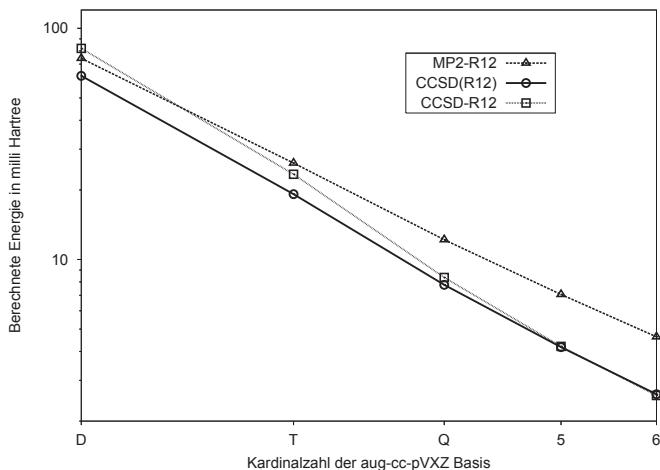


Abbildung E.3.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für CO in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

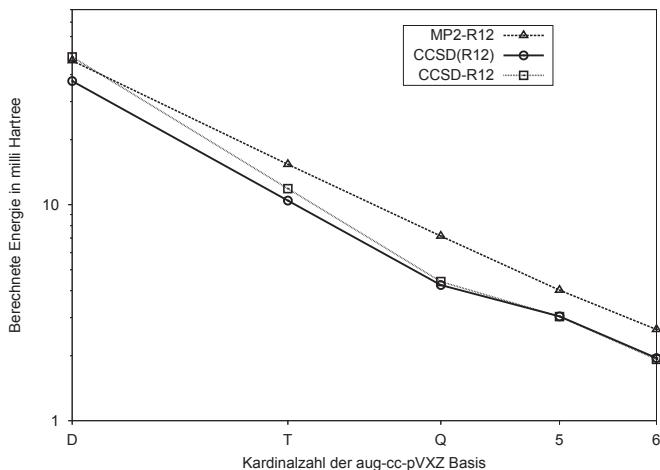


Abbildung E.4.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für NH<sub>3</sub> in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

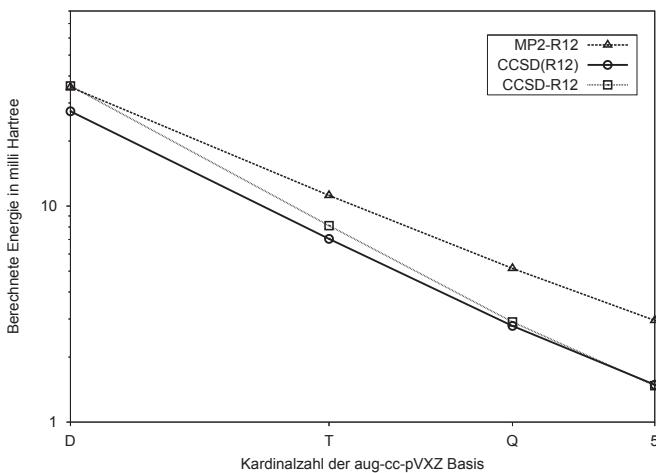


Abbildung E.5.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für  $\text{CH}_4$  in mE<sub>h</sub>, dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

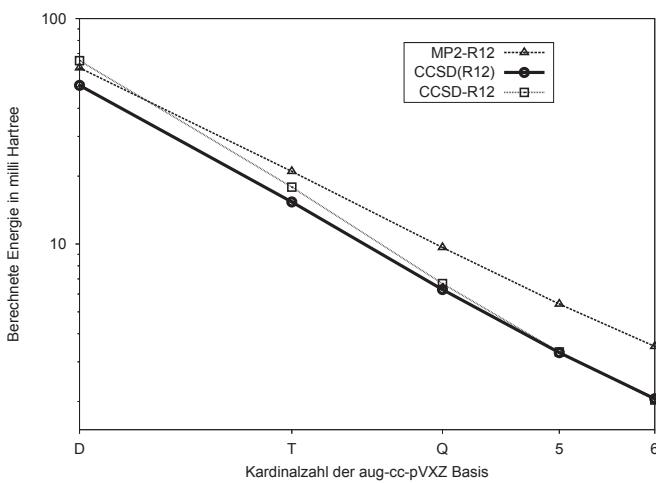


Abbildung E.6.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für  $\text{H}_2\text{O}$  in mE<sub>h</sub>, dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

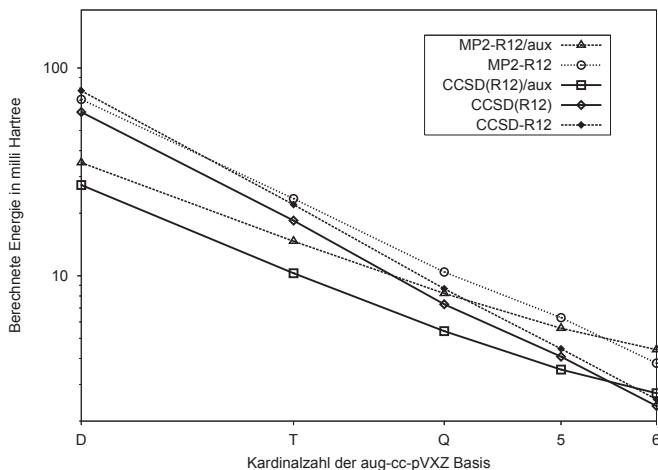


Abbildung E.7.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für  $F^-$  mit und ohne 19s14p8d6f4g3h2i Auxiliarbasis in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

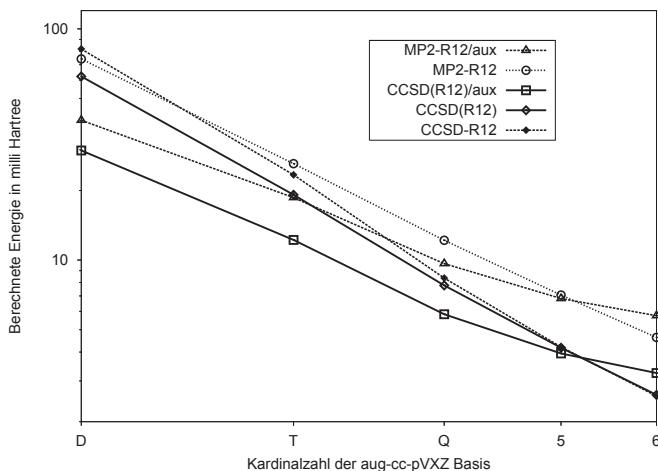


Abbildung E.8.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für CO mit und ohne 19s14p8d6f4g3h2i Auxiliarbasis in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

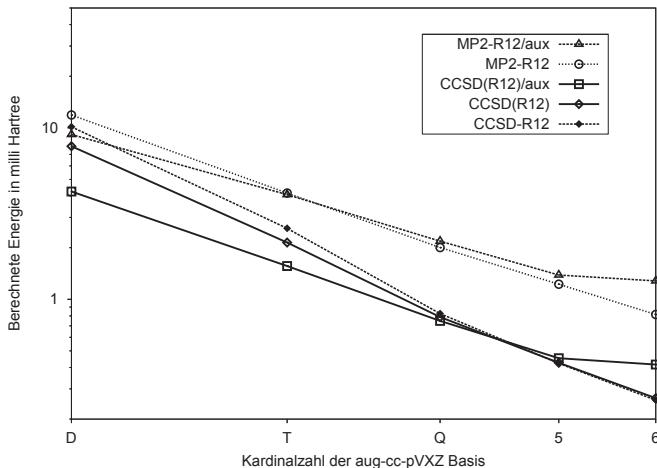


Abbildung E.9.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für BH mit und ohne 19s14p8d6f4g3h2i (9s6p4d3f2g für H) Auxiliarbasis in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

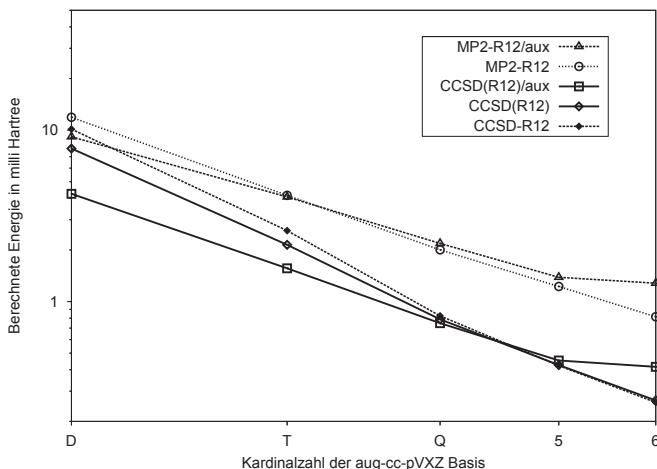


Abbildung E.10.: Berechnete  $\Delta R12$ -Beiträge für  $H_2O$  mit und ohne 19s14p8d6f4g3h2i (9s6p4d3f2g für H) Auxiliarbasis in  $mE_h$ , dargestellt auf einer doppelt-logarithmischen Skala.

Tabelle E.11.: Berechnete SCF-, MP2-R12-, CCSD(R12)- und CCSD(T)(R12)-Grundzustandsenergien mit Ansatz 1 und Näherung B in  $E_h$  im Vergleich zu konventionellen MP2-, CCSD- und CCSD(T)-Rechnungen. Als Orbitalbasis wurde eine aug-cc-pV(T+d)Z Basis und als Auxiliarbasis eine völlig dekontrahierte aug-cc-pV(5+d)Z Basis verwendet.

| Molekül                         | SCF         | MP2         | MP2-R12     | CCSD        | CCSD(R12)   | CCSD(T)     | CCSD(T)(R12) |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| H <sub>2</sub>                  | -1.133049   | -1.165023   | -1.166677   | -1.172615   | -1.173360   | -1.172615   | -1.173360    |
| H <sub>2</sub> O                | -76.060282  | -76.328992  | -76.341823  | -76.333657  | -76.342266  | -76.342326  | -76.350836   |
| CO                              | -112.779889 | -113.142411 | -113.158916 | -113.144289 | -113.155040 | -113.162175 | -113.172729  |
| CH <sub>4</sub>                 | -40.213658  | -40.414459  | -40.423407  | -40.434361  | -40.439388  | -40.440895  | -40.445847   |
| CO <sub>2</sub>                 | -187.706875 | -188.321641 | -188.350497 | -188.310245 | -188.339801 | -188.340554 | -188.359767  |
| SO <sub>2</sub>                 | -547.392286 | -547.979803 | -548.011338 | -547.969333 | -547.990137 | -548.006119 | -548.026481  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | -150.838805 | -151.347987 | -151.371413 | -151.354041 | -151.369787 | -151.374261 | -151.389782  |
| SO <sub>3</sub>                 | -622.166862 | -623.083228 | -623.127194 | -623.065402 | -623.095163 | -623.112128 | -623.141329  |
| HCONH <sub>2</sub>              | -169.004547 | -169.620770 | -169.649129 | -169.629481 | -169.647957 | -169.657002 | -169.675166  |
| CH <sub>2</sub> CO              | -151.785470 | -152.334603 | -152.358938 | -152.341535 | -152.357084 | -152.369087 | -152.384336  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O | -152.928164 | -153.514045 | -153.540288 | -153.531102 | -153.547656 | -153.556582 | -153.572863  |
| CH <sub>3</sub> OH              | -115.092039 | -115.529008 | -115.549591 | -115.546487 | -115.559654 | -115.562357 | -115.575347  |

Tabelle E.12.: Berechnete SCF-, MP2-R12-, CCSD(R12)- und CCSD(T)(R12)-Grundzustandsenergien mit Ansatz 1 und Näherung B in in  $E_h$  im Vergleich zu konventionellen MP2-, CCSD- und CCSD(T)-Rechnungen. Als Orbitalbasis wurde eine aug-cc-pV(T+d)Z Basis und als Auxiliarbasis eine völlig dekontrahierte aug-cc-pV(5+d)Z Basis verwendet.

| Molekül                       | SCF          | MP2          | MP2-R12      | CCSD         | CCSD(R12)    | CCSD(T)      | CCSD(T)(R12) |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| H <sub>2</sub> S              | -398.715993  | -398.911014  | -398.921152  | -398.934920  | -398.940526  | -398.943591  | -398.940985  |
| NH <sub>3</sub>               | -56.220324   | -56.460541   | -56.471485   | -56.472209   | -56.478963   | -56.480543   | -56.487197   |
| H <sub>2</sub> CO             | -113.913144  | -114.316410  | -114.334927  | -114.325357  | -114.337294  | -114.342922  | -114.354665  |
| CS <sub>2</sub>               | -832.971927  | -833.475430  | -833.499278  | -833.486658  | -833.500464  | -833.523291  | -833.536636  |
| HNO <sub>3</sub>              | -279.561077  | -280.514329  | -280.556591  | -280.496843  | -280.525555  | -280.545011  | -280.573207  |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 76.849103    | -77.164057   | -77.176963   | -77.175090   | -77.182581   | -77.192183   | -77.194833   |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | -78.064694   | -78.404529   | -78.418577   | -78.428217   | -78.436299   | -78.443714   | -78.451637   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | -79.260379   | -79.635368   | -79.651677   | -79.665951   | -79.675291   | -79.679886   | -79.689073   |
| COCl <sub>2</sub>             | -1031.804169 | -1032.585458 | -1032.628427 | -1032.607359 | -1032.634851 | -1032.648634 | -1032.675566 |
| Cl <sub>2</sub>               | -919.002357  | -919.390544  | -919.416517  | -919.423204  | -919.439204  | -919.442727  | -919.458393  |
| CH <sub>3</sub> CHO           | -152.974287  | -153.552446  | -153.578813  | -153.571232  | -153.587855  | -153.596596  | -153.612936  |

Tabelle E.13.: Berechnete SCF-, MP2-R12-, CCSD(R12)- und CCSD(T)(R12)-Grundzustandsenergien mit Ansatz 1 und Näherung B in in  $E_h$  im Vergleich zu konventionellen MP2-, CCSD- und CCSD(T)-Rechnungen. Als Orbitalbasis wurde eine aug-cc-pV(Q+d)Z Basis und als Auxiliarbasis eine völlig dekontrahierte aug-cc-pV(5+d)Z Basis verwendet.

| Molekül                         | SCF         | MP2         | MP2-R12     | CCSD        | CCSD(R12)   | CCSD(T)     | CCSD(T)(R12) |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| H <sub>2</sub>                  | -1.133499   | -1.166739   | -1.167521   | -1.173854   | -1.174175   | -1.173854   | -1.174175    |
| H <sub>2</sub> O                | -76.065649  | -76.351907  | -76.350404  | -76.354162  | -76.358869  | -76.363576  | -76.368223   |
| CO                              | -112.787390 | -113.172893 | -113.182859 | -113.171183 | -113.177217 | -113.190262 | -113.196179  |
| CH <sub>4</sub>                 | -40.216289  | -40.427399  | -40.432036  | -40.444724  | -40.447132  | -40.451718  | -40.454088   |
| CO <sub>2</sub>                 | -187.719442 | -188.373789 | -188.390969 | -188.357091 | -188.367922 | -188.389399 | -188.400028  |
| SO <sub>2</sub>                 | -547.316925 | -548.039627 | -548.059340 | -548.023161 | -548.035233 | -548.062663 | -548.074456  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | -150.848728 | -151.391022 | -151.405809 | -151.392474 | -151.401312 | -151.414289 | -151.422991  |
| SO <sub>3</sub>                 | -622.187562 | -623.166383 | -623.193694 | -623.141078 | -623.158230 | -623.191338 | -623.208138  |
| HCONH <sub>2</sub>              | -169.015402 | -169.669316 | -169.685621 | -169.671923 | -169.681784 | -169.701352 | -169.711034  |
| CH <sub>2</sub> CO              | -151.795017 | -152.377023 | -152.391138 | -152.378274 | -152.386651 | -152.407591 | -152.415796  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O | -152.937493 | -153.557910 | -153.57843  | -153.568710 | -153.577498 | -153.596009 | -153.604641  |
| CH <sub>3</sub> OH              | -115.099534 | -115.563094 | -115.574704 | -115.576062 | -115.583007 | -115.593170 | -115.600014  |

Tabelle E.14.: Berechnete SCF-, MP2-R12-, CCSD(R12)- und CCSD(T)(R12)-Grundzustandsenergien mit Ansatz 1 und Näherung B in in  $E_h$  im Vergleich zu konventionellen MP2-, CCSD- und CCSD(T)-Rechnungen. Als Orbitalbasis wurde eine aug-cc-pV(Q+q)Z Basis und als Auxiliarbasis eine völlig dekontrahierte aug-cc-pV(5+d)Z Basis verwendet.

| Molekül                       | SCF          | MP2          | MP2-R12      | CCSD         | CCSD(R12)    | CCSD(T)      | CCSD(T)(R12) |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| H <sub>2</sub> S              | -398.719393  | -398.927952  | -398.933604  | -398.949371  | -398.952267  | -398.958971  | -398.961804  |
| NH <sub>3</sub>               | -56.223971   | -56.477766   | -56.483660   | -56.486775   | -56.490152   | -56.495730   | -56.490553   |
| H <sub>2</sub> CO             | -113.920514  | -114.348647  | -114.359480  | -114.353525  | -114.360044  | -114.372338  | -114.378742  |
| CS <sub>2</sub>               | -832.980361  | -833.517090  | -833.530956  | -833.5322171 | -833.5329550 | -833.561389  | -833.568510  |
| HNO <sub>3</sub>              | -279.579953  | -280.592867  | -280.618256  | -280.567141  | -280.583240  | -280.618440  | -280.634232  |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 76.853475    | -77.185720   | -77.193077   | -77.192837   | -77.196744   | -77.210940   | -77.214740   |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | -78.069387   | -78.427679   | -78.435454   | -78.447094   | -78.451223   | -78.463579   | -78.467618   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | -79.265305   | -79.659733   | -79.668387   | -79.685633   | -79.690227   | -79.700523   | -79.705036   |
| COCl <sub>2</sub>             | -1031.818254 | -1032.657463 | -1032.683039 | -1032.672632 | -1032.687764 | -1032.717768 | -1032.732570 |
| Cl <sub>2</sub>               | -919.009096  | -919.431713  | -919.447480  | -919.461168  | -919.470130  | -919.483312  | -919.492071  |
| CH <sub>3</sub> CHO           | -152.983904  | -153.596179  | -153.611149  | -153.608807  | -153.617610  | -153.635922  | -153.644564  |

Tabelle E.15.: Berechnete SCF-, MP2-, CCSD- und CCSD(T)-Grundzustandsenergien in einer aug-cc-pV(5+d)Z Basis in in  $E_h$ .

| Molekül                         | SCF          | MP2          | CCSD         | CCSD(T)      |
|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| H <sub>2</sub>                  | -1.133637    | -1.167366    | -1.174241    | -1.174241    |
| H <sub>2</sub> O                | -76.066965   | -76.360211   | -76.360587   | -76.370281   |
| CO                              | -112.789001  | -113.183909  | -113.179589  | -113.199138  |
| CH <sub>4</sub>                 | -40.216996   | -40.431893   | -40.447765   | -40.454897   |
| CO <sub>2</sub>                 | -187.722229  | -188.392734  | -188.371839  | -188.404923  |
| SO <sub>2</sub>                 | -547.320762  | -548.062805  | -548.041211  | -548.081757  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | -150.851223  | -151.406905  | -151.404812  | -151.427239  |
| SO <sub>3</sub>                 | -622.193063  | -623.198320  | -623.166405  | -623.218034  |
| HCONH <sub>2</sub>              | -169.017847  | -169.686647  | -169.684933  | -169.715051  |
| CH <sub>2</sub> CO              | -151.797166  | -152.392105  | -152.389476  | -152.419427  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O | -152.939741  | -153.573642  | -153.580322  | -153.608257  |
| CH <sub>3</sub> OH              | -115.101404  | -115.575327  | -115.585209  | -115.602751  |
| H <sub>2</sub> S                | -398.720057  | -398.934533  | -398.953753  | -398.963687  |
| NH <sub>3</sub>                 | -56.224852   | -56.483816   | -56.491120   | -56.500282   |
| H <sub>2</sub> CO               | -113.922239  | -114.360286  | -114.362299  | -114.381574  |
| CS <sub>2</sub>                 | -832.981847  | -833.533400  | -833.533309  | -833.573505  |
| HNO <sub>3</sub>                | -279.584155  | -280.621247  | -280.589243  | -280.641734  |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>   | -76.854438   | -77.193201   | -77.197955   | -77.216398   |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | -78.070486   | -78.435578   | -78.452501   | -78.469301   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>   | -79.266545   | -79.668200   | -79.691414   | -79.706596   |
| COCl <sub>2</sub>               | -1031.820947 | -1032.684673 | -1032.692657 | -1032.739238 |
| Cl <sub>2</sub>                 | -919.010376  | -919.448117  | -919.472969  | -919.496110  |
| CH <sub>3</sub> CHO             | -152.986149  | -153.611786  | -153.620326  | -153.648056  |

Tabelle E.16.: Vergleich der Abweichungen ( $\Delta E_{\text{Calc}} - \Delta E_{\text{Exp}}$ ) zwischen theoretisch berechneten Daten (aug-cc-pV(T+d)Z) und dem Experiment in kJ/mol.

| Nr. | $\Delta\text{MP2}$ | $\Delta\text{MP2-R12}$ | $\Delta\text{CCSD}$ | $\Delta\text{CCSD(R12)}$ | $\Delta\text{CCSD(T)}$ | $\Delta\text{CCSD(T)(R12)}$ |
|-----|--------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|
| 1   | 19.7               | 20.7                   | -22.0               | -2.3                     | -5.4                   | -4.9                        |
| 2   | -22.4              | -23.7                  | 10.7                | 8.8                      | 0.6                    | -1.3                        |
| 3   | -64.3              | -69.0                  | 14.6                | 9.3                      | 8.5                    | 3.3                         |
| 4   | 4.6                | 6.0                    | -8.7                | -8.3                     | -4.5                   | -4.2                        |
| 5   | -2.8               | -3.7                   | -1.4                | -2.6                     | -0.6                   | -1.7                        |
| 6   | -17.1              | -18.7                  | -5.8                | -7.7                     | 1.8                    | -0.2                        |
| 7   | -2.2               | -3.3                   | -4.7                | -6.0                     | -0.2                   | -1.5                        |
| 8   | 3.1                | 3.3                    | -1.2                | -1.1                     | 1.1                    | 1.2                         |
| 9   | -8.7               | -10.3                  | -6.9                | -8.2                     | -2.8                   | -4.1                        |
| 10  | -73.1              | -81.4                  | -0.8                | -9.2                     | 12.6                   | 4.1                         |
| 11  | -17.3              | -22.1                  | 5.7                 | 0.9                      | 9.9                    | 5.1                         |
| 12  | -28.3              | -32.9                  | 10.2                | 5.8                      | 7.9                    | 3.6                         |
| 13  | 0.5                | 0.8                    | -7.5                | -7.0                     | -2.9                   | -2.5                        |
| 14  | -7.8               | -10.2                  | 4.9                 | 2.4                      | 1.5                    | -1.0                        |
| 15  | 4.9                | 3.2                    | -3.3                | -4.6                     | -2.2                   | -3.6                        |

Tabelle E.17.: Fehleranalyse auf aug-cc-pV(T+d)Z Niveau. Alle Daten sind in kJ/mol angegeben.

|                            | MP2   | CCSD | CCSD(T) | MP2-R12 | CCSD(R12) | CCSD(T)(R12) |
|----------------------------|-------|------|---------|---------|-----------|--------------|
| Mittlerer Fehler           | -14.1 | -1.1 | 1.7     | -16.1   | -3.3      | -0.5         |
| Mittlerer absoluter Fehler | 26.1  | 7.2  | 4.2     | 20.6    | 6.9       | 2.8          |
| Standardabweichung         | 25.3  | 9.3  | 5.5     | 27.7    | 8.0       | 3.3          |
| Maximaler absoluter Fehler | 73.1  | 22.0 | 12.6    | 81.4    | 21.3      | 5.1          |

Tabelle E.18.: Vergleich der Abweichungen ( $\Delta E_{\text{Calc}} - \Delta E_{\text{Exp}}$ ) zwischen theoretisch berechneten Daten (aug-cc-pV(Q+d)Z) und dem Experiment in kJ/mol.

| Nr. | $\Delta \text{MP2}$ | $\Delta \text{MP2-R12}$ | $\Delta \text{CCSD}$ | $\Delta \text{CCSD(R12)}$ | $\Delta \text{CCSD(T)}$ | $\Delta \text{CCSD(T)(R12)}$ |
|-----|---------------------|-------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------|
| 1   | -23.5               | 24.5                    | -19.9                | -19.5                     | -2.8                    | -2.4                         |
| 2   | -23.4               | -23.0                   | 9.6                  | 9.3                       | -0.6                    | -1.0                         |
| 3   | -74.1               | -76.0                   | 2.7                  | 0.3                       | -3.0                    | -5.3                         |
| 4   | 5.2                 | 6.2                     | -8.4                 | -8.1                      | -4.1                    | -3.9                         |
| 5   | -2.9                | -3.1                    | -1.5                 | -1.9                      | -0.8                    | -1.2                         |
| 6   | -20.0               | -20.3                   | -9.3                 | -10.0                     | -1.5                    | -2.2                         |
| 7   | -2.6                | -2.5                    | -5.1                 | -5.4                      | -0.6                    | -1.0                         |
| 8   | 3.6                 | 4.1                     | -0.7                 | -0.4                      | 1.7                     | 2.0                          |
| 9   | -7.4                | -7.6                    | -5.7                 | -6.1                      | -1.5                    | -1.9                         |
| 10  | -85.0               | -88.3                   | -16.0                | -19.4                     | -1.6                    | -5.1                         |
| 11  | -25.7               | -28.4                   | -4.6                 | -7.1                      | -0.3                    | -2.8                         |
| 12  | -32.4               | -34.0                   | 4.9                  | 3.1                       | 2.7                     | 1.0                          |
| 13  | 1.3                 | 1.5                     | -6.5                 | -6.3                      | -1.9                    | -1.7                         |
| 14  | -10.0               | -11.2                   | 2.3                  | 1.2                       | -1.3                    | -2.5                         |
| 15  | 7.1                 | 6.8                     | -1.5                 | -2.0                      | -0.4                    | -0.9                         |

Tabelle E.19.: Fehleranalyse auf aug-cc-pV(Q+d)Z Niveau. Alle Daten sind in kJ/mol angegeben.

|                            | MP2   | CCSD | CCSD(T) | MP2-R12 | CCSD(R12) | CCSD(T)(R12) |
|----------------------------|-------|------|---------|---------|-----------|--------------|
| Mittlerer Fehler           | -16.2 | -4.0 | -1.1    | -16.8   | -4.8      | -1.9         |
| Mittlerer absoluter Fehler | 21.6  | 6.6  | 1.7     | 22.5    | 6.7       | 2.3          |
| Standardabweichung         | 29.6  | 7.7  | 1.7     | 30.7    | 7.7       | 2.0          |
| Maximaler absoluter Fehler | 85.0  | 19.9 | 4.1     | 88.3    | 19.5      | 5.3          |

Tabelle E.20.: Vergleich der Abweichungen ( $\Delta E_{\text{Calc}} - \Delta E_{\text{Exp}}$ ) zwischen CCSD(T)–Daten, die in verschiedenen aug-cc-pV(X+d)Z Basissätzen ermittelt wurden und dem Experiment in kJ/mol.

| Nr. | TZ   | QZ   | TZ/QZ | 5Z   | QZ/5Z | TZ(R12) | QZ(R12) |
|-----|------|------|-------|------|-------|---------|---------|
| 1   | -5.4 | -2.8 | -0.5  | -1.3 | 0.3   | -4.9    | -2.4    |
| 2   | 0.6  | -0.6 | -1.8  | -0.1 | -0.1  | -1.3    | -1.0    |
| 3   | 8.5  | -3.0 | -6.8  | -4.2 | -5.7  | 3.3     | -5.3    |
| 4   | -4.5 | -4.1 | -4.1  | -3.8 | -3.5  | -4.2    | -3.9    |
| 5   | -0.6 | -0.8 | -2.1  | -0.7 | -0.7  | -1.7    | -1.2    |
| 6   | 1.8  | -1.5 | -3.1  | -1.7 | -1.9  | -0.2    | -2.2    |
| 7   | -0.2 | -0.6 | -1.6  | -0.5 | -0.4  | -1.5    | -1.0    |
| 8   | 1.1  | 1.7  | 1.9   | 2.0  | 2.3   | 1.2     | 2.0     |
| 9   | -2.8 | -1.5 | -1.1  | -1.4 | -1.3  | -4.1    | -1.9    |
| 10  | 12.6 | -1.6 | -7.3  | -3.7 | -5.8  | 4.1     | -5.1    |
| 11  | 9.9  | -0.3 | -4.9  | -3.9 | -6.3  | 5.1     | -2.8    |
| 12  | 7.9  | 2.7  | -0.1  | 1.7  | 0.5   | 3.6     | 1.0     |
| 13  | -2.9 | -1.9 | -1.2  | -2.0 | -2.2  | -2.5    | -1.7    |
| 14  | 1.5  | -1.3 | -3.9  | -2.0 | -2.9  | -1.0    | -2.5    |
| 15  | -2.2 | -0.4 | 0.7   | -0.3 | -0.4  | -3.6    | -0.9    |

Tabelle E.21.: Fehleranalyse mit und ohne (R12)–Beiträge auf CCSD(T)–Niveau in verschiedenen Basissätzen in kJ/mol. Dabei wurden experimentelle Daten als Referenzwerte verwendet.  $\bar{\Delta}$  = Mittlerer Fehler,  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$  Mittlerer absoluter Fehler,  $\Delta_{\text{std}}$  = Standardabweichung,  $\Delta_{\text{max}}$  = maximaler absoluter Fehler.

| CCSD(T)               | $\bar{\Delta}$ | $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$ | $\Delta_{\text{std}}$ | $\Delta_{\text{max}}$ |
|-----------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| aug-cc-pV(T+d)Z       | 1.7            | 4.2                         | 5.5                   | 12.6                  |
| aug-cc-pV(Q+d)Z       | -1.1           | 1.7                         | 1.7                   | 4.1                   |
| Extrapolated (TZ/QZ)  | -2.4           | 2.7                         | 2.6                   | 7.3                   |
| aug-cc-pV(5+d)Z       | -1.5           | 1.9                         | 1.9                   | 4.2                   |
| Extrapolated (QZ/5Z)  | -1.9           | 2.3                         | 2.5                   | 6.3                   |
| aug-cc-pV(T+d)Z (R12) | -0.5           | 2.8                         | 3.3                   | 5.1                   |
| aug-cc-pV(Q+d)Z (R12) | -1.9           | 2.3                         | 2.0                   | 5.3                   |

Tabelle E.22.: Vergleich der Abweichungen ( $\Delta E_{\text{Calc}} - \Delta E_{\text{Ref}}$ ) zwischen CCSD(T)-Daten in verschiedenen aug-cc-pV(X+d)Z Basissätzen mit und ohne (R12)-Beiträge und extrapolierten (QZ/5Z) Daten in kJ/mol.

| Nr. | TZ   | QZ   | TZ/QZ | 5Z   | TZ(R12) | QZ(R12) |
|-----|------|------|-------|------|---------|---------|
| 1   | -5.7 | -3.1 | -0.8  | -1.6 | -5.2    | -2.7    |
| 2   | 0.7  | -0.5 | -1.7  | 0.0  | -1.2    | -0.9    |
| 3   | 14.2 | 2.7  | -1.1  | 1.5  | 9.0     | 0.4     |
| 4   | -1.0 | -0.6 | -0.6  | -0.3 | -0.7    | -0.4    |
| 5   | 0.1  | -0.1 | -1.4  | 0.0  | -1.0    | -0.5    |
| 6   | 3.7  | 0.4  | -1.2  | 0.2  | 1.7     | -0.3    |
| 7   | 0.2  | -0.2 | -1.2  | -0.1 | -1.1    | -0.6    |
| 8   | -1.2 | -0.6 | -0.4  | -0.3 | -1.1    | -0.3    |
| 9   | -1.5 | -0.2 | 0.2   | -0.1 | -2.8    | -0.6    |
| 10  | 18.4 | 4.2  | -1.5  | 2.1  | 9.9     | 0.7     |
| 11  | 16.2 | 6.0  | 1.4   | 2.4  | 11.4    | 3.5     |
| 12  | 7.4  | 2.2  | -0.6  | 1.2  | 3.1     | 0.5     |
| 13  | -0.7 | 0.3  | 1.0   | 0.2  | -0.3    | 0.5     |
| 14  | 4.4  | 1.6  | -1.0  | 0.9  | 1.9     | 0.4     |
| 15  | -1.8 | 0.0  | 1.1   | 0.1  | -3.2    | -0.5    |

Tabelle E.23.: Fehleranalyse mit und ohne (R12)-Beiträge auf CCSD(T)-Niveau in verschiedenen Basissätzen in kJ/mol. Dabei wurden extrapolierte (QZ/5Z) Daten als Referenzwerte verwendet.  $\bar{\Delta}$  = Mittlerer Fehler,  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$  Mittlerer absoluter Fehler,  $\Delta_{\text{std}}$  = Standardabweichung,  $\Delta_{\text{max}}$  = maximaler absoluter Fehler.

| CCSD(T)               | $\bar{\Delta}$ | $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$ | $\Delta_{\text{std}}$ | $\Delta_{\text{max}}$ |
|-----------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| aug-cc-pV(T+d)Z       | 3.6            | 5.1                         | 7.3                   | 18.4                  |
| aug-cc-pV(Q+d)Z       | 0.8            | 1.5                         | 2.2                   | 6.0                   |
| Extrapolated (TZ/QZ)  | -0.5           | 1.0                         | 1.0                   | 1.7                   |
| aug-cc-pV(5+d)Z       | 0.4            | 0.7                         | 1.0                   | 2.4                   |
| aug-cc-pV(T+d)Z (R12) | 1.3            | 3.6                         | 5.0                   | 11.4                  |
| aug-cc-pV(Q+d)Z (R12) | -0.1           | 0.9                         | 1.3                   | 3.5                   |

Tabelle E.24.: Vergleich der Abweichungen ( $\Delta E_{\text{Calc}} - \Delta E_{\text{Ref}}$ ) zwischen CCSD(T)-Daten in verschiedenen aug-cc-pV(X+d)Z Basissätzen mit und ohne (R12)-Beiträge jeweils unter Verwendung eines aug-cc-pV(5+d)Z Hartree-Fock-Grundzustands und extrapolierten (QZ/5Z) Daten in kJ/mol.

| Nr. | TZ   | QZ   | TZ/QZ | 5Z   | TZ(R12) | QZ(R12) |
|-----|------|------|-------|------|---------|---------|
| 1   | -6.2 | -3.0 | -0.8  | -1.6 | -5.7    | -2.7    |
| 2   | 1.6  | 0.0  | -1.2  | 0.0  | -0.3    | -0.3    |
| 3   | 8.2  | 3.0  | -0.9  | 1.5  | 2.9     | 0.6     |
| 4   | -0.7 | -0.6 | -0.6  | -0.3 | -0.3    | -0.4    |
| 5   | 1.7  | 0.0  | -1.3  | 0.0  | 0.6     | -0.5    |
| 6   | 2.7  | 0.4  | -1.2  | 0.2  | 0.7     | -0.3    |
| 7   | 1.0  | -0.3 | -1.2  | -0.1 | -0.3    | -0.6    |
| 8   | -1.0 | -0.7 | -0.5  | -0.3 | -0.9    | -0.4    |
| 9   | -0.9 | -0.2 | 0.2   | -0.1 | -2.3    | -0.7    |
| 10  | 12.0 | 4.2  | -1.5  | 2.1  | 3.5     | 0.7     |
| 11  | 11.0 | 4.7  | 0.2   | 2.4  | 6.2     | 2.2     |
| 12  | 6.1  | 2.2  | -0.6  | 1.2  | 1.8     | 0.5     |
| 13  | -0.4 | 0.4  | 1.0   | 0.2  | 0.0     | 0.5     |
| 14  | 5.3  | 1.7  | -0.9  | 0.9  | 2.8     | 0.5     |
| 15  | -1.4 | 0.1  | 1.1   | 0.1  | -2.8    | -0.4    |

Tabelle E.25.: Fehleranalyse mit und ohne (R12)-Beiträge auf CCSD(T)-Niveau in verschiedenen Basissätzen jeweils unter Verwendung eines aug-cc-pV(5+d)Z Hartree-Fock-Grundzustands in kJ/mol. Dabei wurden extrapolierte (QZ/5Z) Daten als Referenzwerte verwendet.  $\bar{\Delta}$  = Mittlerer Fehler,  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$  Mittlerer absoluter Fehler,  $\Delta_{\text{std}}$  = Standardabweichung,  $\Delta_{\text{max}}$  = maximaler absoluter Fehler.

| CCSD(T)               | $\bar{\Delta}$ | $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$ | $\Delta_{\text{std}}$ | $\Delta_{\text{max}}$ |
|-----------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| aug-cc-pV(T+d)Z       | 2.6            | 4.0                         | 5.0                   | 12.0                  |
| aug-cc-pV(Q+d)Z       | 0.8            | 1.4                         | 2.0                   | 4.7                   |
| Extrapolated (TZ/QZ)  | -0.5           | 0.9                         | 0.8                   | 1.5                   |
| aug-cc-pV(5+d)Z       | 0.4            | 0.7                         | 1.0                   | 2.4                   |
| aug-cc-pV(T+d)Z (R12) | 0.4            | 2.1                         | 2.9                   | 6.2                   |
| aug-cc-pV(Q+d)Z (R12) | -0.1           | 0.8                         | 1.1                   | 2.7                   |

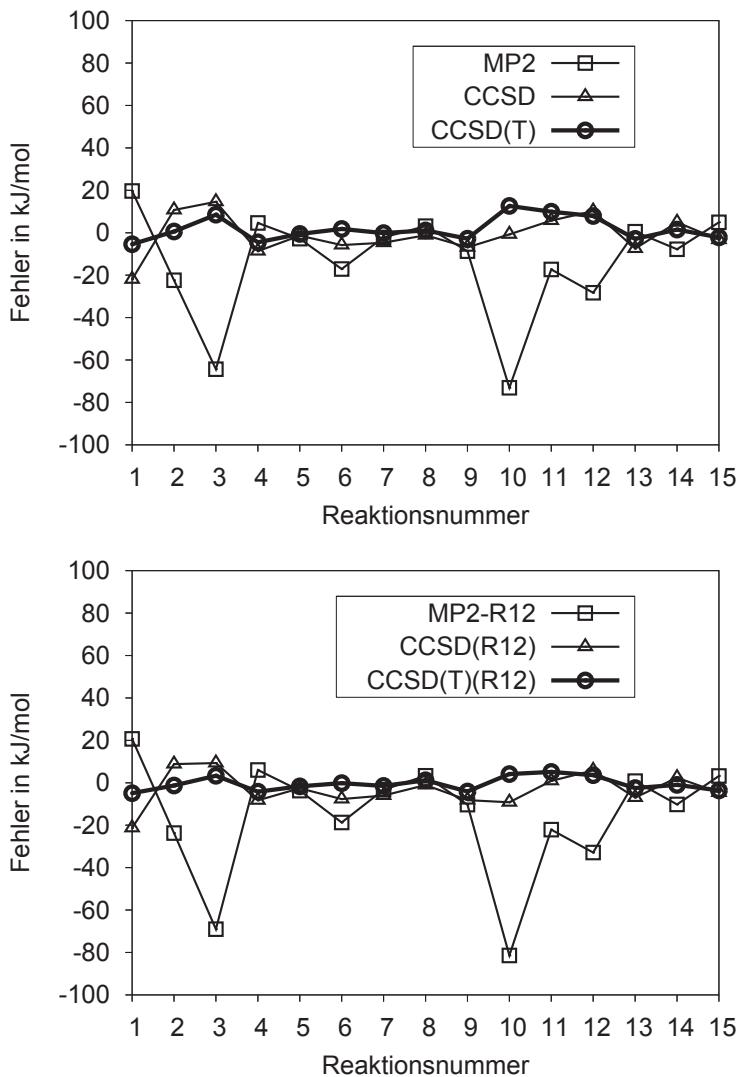


Abbildung E.11.: Auftragung der Abweichungen ( $\Delta E_{\text{Calc}} - \Delta E_{\text{Exp}}$ ) auf aug-cc-pV(T+d)Z Niveau zwischen theoretisch berechneten und experimentellen Reaktionsenergien in kJ/mol.

Tabelle E.26.: RI-MP2(FC)/def2-QZVPP optimierte Geometrien des  $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  Dimers.

Die Notation (AB) entspricht der vollständig relaxierten Geometrie des Dimers, während für (AB Fix) die optimierten Geometrien der Monomere beibehalten wurden. Die Zuordnung der Numerierung der einzelnen Atome findet sich in Abbildung (9.10). Die Bindungslängen und -winkel des RI-MP2(FC)/def2-QZVPP optimierten  $\text{H}_2\text{O}$  Monomers (in  $C_{2v}$  Symmetrie) sind 95.80 pm und 104.22°. Für das RI-MP2(FC)/def2-QZVPP optimierte  $\text{SO}_3$  Molekül (in  $D_{3h}$  Symmetrie) betragen die Bindungslängen und -winkel 142.76 pm und 120.00°.

|             | (AB)   | (AB Fix) |
|-------------|--------|----------|
| O5–H7       | 96.26  | 95.80    |
| O5–H6       | 96.26  | 95.80    |
| H7–O5–H6    | 105.52 | 104.22   |
| O5–S1       | 232.46 | 245.67   |
| S1–O3       | 142.75 | 142.76   |
| S1–O2       | 142.32 | 142.76   |
| S1–O4       | 142.75 | 142.76   |
| O3–S1–O2    | 119.88 | 120.00   |
| O2–S1–O4    | 119.88 | 120.00   |
| O4–S1–O3    | 119.45 | 120.00   |
| O4–S1–O3–O2 | 169.79 | 180.00   |
| H7–O5–S1–O4 | 115.79 | 116.09   |

Tabelle E.27.: RI-MP2-R12-Energien in  $E_h$ . Verwendet wurden Ansatz 1 und Näherung A sowie die „frozen core“-Näherung (FC). Es gilt  $E_{\text{RI-MP2-R12}} = E_{\text{RI-MP2}} + E_{\text{RI-}\Delta\text{R12}}$ . Die RI-Fehler sind für die Monomere in  $mE_h$  angegeben und werden als  $\delta_{\text{RI-MP2}} = E_{\text{RI-MP2}} - E_{\text{MP2}}$  und  $\delta_{\text{RI-}\Delta\text{R12}} = E_{\text{RI-}\Delta\text{R12}} - E_{\Delta\text{R12}}$  definiert.

| Molekül                                       | $E_{\text{RI-MP2-R12}}$ | $E_{\text{RI-}\Delta\text{R12}}$ | $\delta_{\text{RI-MP2}}$ | $\delta_{\text{RI-}\Delta\text{R12}}$ |
|---|-------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}$ (B)                      | -76.367 812             | -0.010 784                       | 0.018                    | -0.031                                |
| $\text{H}_2\text{O}$ (AB)                     | -76.367 740             | -0.010 790                       | 0.018                    | -0.031                                |
| $\text{H}_2\text{O}$ (GB)                     | -76.367 796             | -0.010 676                       |                          |                                       |
| $\text{SO}_3$ (A)                             | -623.229 081            | -0.043 097                       | 0.018                    | -0.086                                |
| $\text{SO}_3$ (AB)                            | -623.227 312            | -0.043 096                       | 0.019                    | -0.086                                |
| $\text{SO}_3$ (AG)                            | -623.227 341            | -0.042 794                       |                          |                                       |
| $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (AB)     | -699.612 653            | -0.054 114                       |                          |                                       |
| $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (AB Fix) | -699.611 021            | -0.054 040                       |                          |                                       |
| $\text{H}_2\text{O}$ (GB Fix)                 | -76.367 862             | -0.010 692                       |                          |                                       |
| $\text{SO}_3$ (AG Fix)                        | -623.229 110            | -0.042 851                       |                          |                                       |

Tabelle E.28.: Berechnete aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T)(R12)-Grundzustandsenergien für SO<sub>3</sub> in  $E_h$ .

| R S-O / pm | SCF         | MP2-R12     | CCSD(R12)   | CCSD(T)(R12) |
|------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| 141        | -622.195986 | -623.192672 | -623.160309 | -623.208112  |
| 142        | -622.192980 | -623.193633 | -623.159973 | -623.208651  |
| 143        | -622.189193 | -623.193817 | -623.158851 | -623.208417  |

Tabelle E.29.: Berechnete aug-cc-pV(Q+d)Z Energien in  $E_h$ . Es wurden nur die Valenz-elektronen korreliert.

| Molekül                                    | SCF         | MP2         | CCSD        | CCSD(T)     |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| H <sub>2</sub> O (B)                       | -76.065922  | -76.351917  | -76.354207  | -76.363585  |
| H <sub>2</sub> O (AB)                      | -76.065598  | -76.351846  | -76.354104  | -76.363521  |
| H <sub>2</sub> O (GB)                      | -76.065962  | -76.352147  | -76.354387  | -76.363778  |
| SO <sub>3</sub> (A)                        | -622.190152 | -623.166480 | -623.141976 | -623.191681 |
| SO <sub>3</sub> (AB)                       | -622.188696 | -623.164674 | -623.140317 | -623.189953 |
| SO <sub>3</sub> (AG)                       | -622.188883 | -623.165222 | -623.140780 | -623.190447 |
| SO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (AB)     | -698.268410 | -699.534099 | -699.511659 | -699.571010 |
| SO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (AB Fix) | -698.266412 | -699.532571 | -699.509951 | -699.569528 |
| H <sub>2</sub> O (GB Fix)                  | -76.065962  | -76.352147  | -76.354387  | -76.363778  |
| SO <sub>3</sub> (AG Fix)                   | -622.190322 | -623.166951 | -623.142377 | -623.192108 |

Tabelle E.30.: Berechnete CCSD(T)(FC)/ aug-cc-pCVTZ (nur Valenzelektronen wurden korreliert) und CCSD(T)(Full)/ aug-cc-pCVTZ (alle Elektronen wurden korreliert) Energien in  $E_h$ . Die relativistischen Korrekturen aus dem Finelektronen-Darwin-Term (D1) und dem Masse-Geschwindigkeitsbeitrag (MV) sind in  $E_h$  angegeben und wurden auf SCF/aug-cc-pCVTZ Niveau berechnet.

| Molekül                                    | SCF          | D1        | MV         | CCSD(T)(FC)  | CCSD(T)(Full) |
|--|--------------|-----------|------------|--------------|---------------|
| H <sub>2</sub> O (B)                       | -76.060 763  | 0.199 884 | -0.251 485 | -76.345 487  | -76.399 644   |
| H <sub>2</sub> O (AB)                      | -76.060 460  | 0.199 878 | -0.251 475 | -76.345 458  | -76.399 607   |
| H <sub>2</sub> O (GB)                      | -76.060 584  | 0.199 874 | -0.251 469 | -76.346 000  | -76.400 171   |
| SO <sub>3</sub> (A)                        | -622.168 599 | 4.116 708 | -5.346 725 | -623.121 992 | -623.615 768  |
| SO <sub>3</sub> (AB)                       | -622.167 081 | 4.116 705 | -5.346 730 | -623.120 174 | -623.613 982  |
| SO <sub>3</sub> (AG)                       | -622.167 355 | 4.116 702 | -5.346 723 | -623.121 203 | -623.615 171  |
| SO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (AB)     | -698.241 587 | 4.316 339 | -5.597 801 | -699.482 834 | -700.030 976  |
| SO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (AB Fix) | -698.239 663 | 4.316 410 | -5.597 917 | -699.481 611 | -700.029 701  |
| H <sub>2</sub> O (GB Fix)                  | -76.060 877  | 0.199 881 | -0.251 480 | -76.345 958  | -76.400 135   |
| SO <sub>3</sub> (AG Fix)                   | -622.168 851 | 4.116 706 | -5.346 719 | -623.122 892 | -623.616 795  |



## F. Konstruktion der Basen für die RI-MP2-R12-Rechnungen aus Abschnitt 9.3

## F.1. Orbitalbasis für Schwefel

Ausgangspunkt für die Konstruktion der Orbitalbasis für Schwefel war eine def2-QZVPP Basis [189], die aus der TURBOMOLE–Baissatzbibliothek [191] entnommen wurde. Zunächst wurde die zweite  $s$ –Funktion, die in der Originalbasis aus drei primitiven Funktionen bestand, vollständig dekontrahiert. Danach wurde der erste  $p$ –Satz, der in der Originalbasis aus acht primitiven Funktionen bestand, zum Teil dekontrahiert, wobei die drei steilsten Funktionen in einer kontrahierten Gauß–Funktion (GTO „Gauß type orbital“) zusammengefasst wurden. Anschließend wurden zu dieser Basis verschiedene diffuse Funktionen mit den Exponenten 0.0428 ( $s$ ), 0.0317 ( $p$ ), 0.0722 ( $d$ ), 0.14 ( $f$ ), und 0.297 ( $g$ ), sowie mehrere steile Funktionen mit den Exponenten 1280.0 ( $s$ ), 70.0, 17.0 ( $d$ ), 2.25 ( $f$ ), und 1.84 ( $g$ ), die der aug-cc-pV(Q+d)Z Basis von Dunning *et al.* [20,159] entnommen wurden, hinzugefügt. Letztendlich ergibt sich für S eine  $13s12p7d4f3g$  kontrahierte Basis, die aus  $22s15p7d4f3g$  primitiven Funktionen zusammengesetzt ist.

## F.2. Orbitalbasis für Sauerstoff

Die Vorgehensweise zum Aufbau der Orbitalbasis für Sauerstoff ist der Vorgehensweise zur Konstruktion der Basis für Schwefel sehr ähnlich. Auch hier wird die def2-QZVPP Basis als Ausgangspunkt gewählt. Anschließend wird die zweite  $s$ –Funktion, die ursprünglich aus zwei primitiven Funktionen bestand, vollständig dekontrahiert. In gleicher Weise wird mit dem ersten Satz an  $p$ –Funktionen, der ursprünglich aus fünf primitiven Funktionen bestand, verfahren. Anschließend wird die so entstandene Basis um verschiedene diffuse und steile Funktionen ergänzt, die der aug-cc-pVQZ Basis von Dunning *et al.* [20,81] entnommen wurden. Die zugehörigen Exponenten für die flachen Funktionen sind 0.06959 ( $s$ ), 0.05348 ( $p$ ), 0.154 ( $d$ ), 0.324 ( $f$ ), 0.714 ( $g$ ) und für die steilen Funktionen 300.0 ( $s$ ), 32.0 und 11.0 ( $d$ ), 8.27 ( $f$ ), und 6.0 ( $g$ ). Damit entsteht letztendlich für Sauerstoff eine  $10s9p6d4f3g$  kontrahierte Basis, die sich aus  $17s9p6d4f3g$  primitiven Funktionen zusammensetzt.

## F.3. Orbitalbasis für Wasserstoff

Auch bei der Konstruktion der Orbitalbasis für Wasserstoff dient die def2-QZVPP Basis als Ausgangspunkt. Anschließend wurde die erste  $s$ –Funktion, die ursprünglich aus sieben primitiven Funktionen bestand, vollständig dekontrahiert. Danach wurde die Basis um diffuse Funktionen mit den Exponenten 0.02363 ( $s$ ), 0.0848 ( $p$ ), 0.19 ( $d$ ), und 0.36 ( $f$ ) sowie um eine steile Funktion mit dem Exponenten 6.3 ( $p$ ) ergänzt. Dadurch entstand eine  $8s5p3d2f$  Basis aus primitiven Gauß–Funktionen.

## F.4. Auxiliarbasen

Als Ausgangspunkt für die Konstruktion der Auxiliarbasen für Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff wurde die def2-QZVPP Auxiliarbasis von Hättig *et al.* [202] verwendet. Diese wurde anschließend um verschiedene diffuse und steile Funktionen ergänzt.

Für Schwefel wurden Funktionen mit den Exponenten 12700.0 (*s*), 0.0558 (*s*), 0.131 (*p*), 973.455 (*d*), 296.64 (*d*), 0.08177 (*d*), 29.99 (*f*), 0.1781 (*f*), 10.108 (*g*), 0.28011 (*g*), und 2.036 (*h*), 0.509 (*h*) hinzugefügt. Dies ergab eine  $14s11p12d8f5g3h$  Auxiliarbasis.

Beim Sauerstoff wurden Funktionen mit den Exponenten 2208.0 (*s*), 0.115 (*s*), 0.2262 (*p*), 180.53 (*d*), 68.05 (*d*), 0.116 (*d*), 24.79 (*f*), 0.4132 (*f*), 9.6367 (*g*), 0.6245 (*g*), 5.531 (*h*) und 1.3828 (*h*) hinzugefügt, welches in diesem Fall zu einer  $11s9p10d7f5g3h$  Auxiliarbasis führte.

Für Wasserstoff wurden noch folgende Funktionen mit den Exponenten 0.1085 (*s*), 8.4848 (*p*), 0.0976 (*p*), 0.2735 (*d*), 0.2381 (*f*), und 1.0 (*g*), hinzugefügt. Dies ergab eine  $7s6p4d3f2g$  Auxiliarbasis.



# Tabellenverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| 5.1. Verwendete Operatoren und deren zugewiesene „Ordnung“ . . . . .  | 48  |
| 8.1. Berechnete $^1\text{P}$ ( $2\text{p} \leftarrow 2\text{s}$ ) CC2-R12–Anregungsenergien von Be. . . . .                       | 71  |
| 8.2. Berechnete $^1\text{P}$ ( $3\text{s} \leftarrow 2\text{p}$ ) CC2-R12–Anregungsenergien von Ne. . . . .                       | 71  |
| 8.3. Berechnete vertikale Anregungsenergien von BH. . . . .   | 72  |
| 9.1. Experimentelle Reaktionsenergien in kJ/mol. . . . .  | 97  |
| 9.2. Einzelne Beiträge zur Bindungsenergie des $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ Komplexes in kJ/mol. . . . .                  | 113 |
| B.1. Explizite Ausdrücke für die CC2–Grundzustandsvektorfunktion. . . . .   | 120 |
| B.2. Explizite Ausdrücke der R12–Beiträge der CC2-R12–Grundzustandsvektorfunktion. . . . .  | 121 |
| B.3. Explizite Ausdrücke der Matrizen $\mathbf{X}$ , $\mathbf{C}$ und $\mathbf{B}$ im Rahmen der verschiedenen Ansätze. . . . .   | 122 |
| B.4. Explizite Ausdrücke der Transformation $\rho = \mathbf{A}\vec{\mathcal{R}}$ für das CC2–Modell. . . . .                      | 123 |
| B.5. Explizite Ausdrücke der R12–Beiträge der Transformation $\rho = \mathbf{A}\vec{\mathcal{R}}$ für das CC2-R12–Modell. . . . . | 124 |
| B.6. Definition der $\hat{T}_1$ Transformationsmatrizen. . . . .  | 125 |
| D.1. Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von Be. . . . .   | 138 |
| D.2. Berechnete CC2-R12–Gesamtenergien des angeregten Zustands $^1\text{P}$ ( $2\text{p} \leftarrow 2\text{s}$ ) von Be. . . . .  | 138 |
| D.3. Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von Ne. . . . .   | 138 |
| D.4. Berechnete CC2-R12–Gesamtenergien des angeregten Zustands $^1\text{P}$ ( $3\text{s} \leftarrow 2\text{p}$ ) von Ne. . . . .  | 139 |
| D.5. Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von BH. . . . .   | 139 |
| D.6. Berechnete CC2-R12–Totalenergien des angeregten $\text{B}^1\Sigma^+$ -Zustands von BH. . . . .                               | 139 |
| D.7. Berechnete CC2-R12–Totalenergien des angeregten $\text{A}^1\Pi$ -Zustands von BH. . . . .                                    | 140 |
| D.8. Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von BF. . . . .   | 140 |
| D.9. Berechnete CC2-R12–Totalenergien des $\text{B}^1\Sigma^+$ -Zustands von BF. . . . .  | 140 |
| D.10. Berechnete CC2-R12–Totalenergien des $\text{C}^1\Sigma^+$ -Zustands von BF. . . . .   | 141 |
| D.11. Berechnete CC2-R12–Totalenergien des $\text{A}^1\Pi$ -Zustands von BF. . . . .  | 141 |
| D.12. Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von CO. . . . .  | 141 |
| D.13. Berechnete CC2-R12–Totalenergien des $\text{B}^1\Sigma^+$ -Zustands von CO. . . . .   | 142 |
| D.14. Berechnete CC2-R12–Totalenergien des $\text{C}^1\Sigma^+$ -Zustands von CO. . . . .   | 142 |

---

|  |     |
|--|-----|
| D.15.Berechnete CC2-R12–Totalenergien des A $^1\Pi$ -Zustands von CO. . . . .  | 142 |
| D.16.Berechnete CC2-R12–Grundzustandsenergien von N <sub>2</sub> . . . . .   | 143 |
| D.17.Berechnete CC2-R12–Totalenergien des a' $^1\Pi_g$ -Zustands von N <sub>2</sub> . . . . .  | 143 |
| D.18.Berechnete CC2-R12–Totalenergien des a' $^1\Sigma_u^-$ -Zustands von N <sub>2</sub> . . . . .   | 143 |
| D.19.Berechnete CC2-R12–Totalenergien des w $^1\Delta_u$ -Zustands von N <sub>2</sub> . . . . .  | 144 |
| D.20.Berechnete vertikale Anregungsenergien von BF. . . . .  | 149 |
| D.21.Berechnete vertikale Anregungsenergien von CO. . . . .  | 149 |
| D.22.Berechnete vertikale Anregungsenergien von N <sub>2</sub> . . . . .   | 150 |
| D.23.Analyse der CC2-R12–Anregungsenergien von Be. . . . .   | 156 |
| D.36.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.23) für die Analyse der CC2-R12–Anregungsenergien von Be. . . . .                           | 156 |
| D.24.Analyse der CC2-R12–Anregungsenergien von Ne. . . . .   | 157 |
| D.25.Analyse des B $^1\Sigma^+$ –Übergangs von BH. . . . .   | 158 |
| D.26.Analyse des A $^1\Pi$ –Übergangs von BH. . . . .  | 158 |
| D.27.Analyse des B $^1\Sigma^+$ –Übergangs von BF. . . . .   | 159 |
| D.28.Analyse des C $^1\Sigma^+$ –Übergangs von BF. . . . .   | 159 |
| D.29.Analyse des A $^1\Pi$ –Übergangs von BF. . . . .  | 159 |
| D.30.Analyse des B $^1\Sigma^+$ –Übergangs von CO. . . . .   | 160 |
| D.31.Analyse des C $^1\Sigma^+$ –Übergangs von CO. . . . .   | 160 |
| D.32.Analyse des A $^1\Pi$ –Übergangs von CO. . . . .  | 160 |
| D.33.Analyse des a $^1\Pi_g$ –Übergangs von N <sub>2</sub> . . . . .   | 161 |
| D.34.Analyse des a' $^1\Sigma_u^-$ –Übergangs von N <sub>2</sub> . . . . .   | 161 |
| D.35.Analyse des w $^1\Delta_u$ –Übergangs von N <sub>2</sub> . . . . .  | 161 |
| D.37.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.24) für die Analyse der CC2-R12–Anregungsenergien von Ne. . . . .                           | 162 |
| D.38.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.25) für die Analyse der B $^1\Sigma^+$ –CC2-R12–Anregungsenergien von BH. . . . .           | 162 |
| D.39.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.26) für die Analyse der A $^1\Pi$ –CC2-R12–Anregungsenergien von BH. . . . .                | 163 |
| D.40.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.27) für die Analyse der B $^1\Sigma^+$ –CC2-R12–Anregungsenergien von BF. . . . .           | 163 |
| D.41.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.28) für die Analyse der C $^1\Sigma^+$ –CC2-R12–Anregungsenergien von BF. . . . .           | 164 |
| D.42.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.29) für die Analyse der A $^1\Pi$ –CC2-R12–Anregungsenergien von BF. . . . .                | 164 |
| D.43.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.30) für die Analyse der B $^1\Sigma^+$ –CC2-R12–Anregungsenergien von CO. . . . .           | 165 |
| D.44.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.31) für die Analyse der C $^1\Sigma^+$ –CC2-R12–Anregungsenergien von CO. . . . .           | 165 |
| D.45.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.32) für die Analyse der A $^1\Pi$ –CC2-R12–Anregungsenergien von CO. . . . .                | 166 |
| D.46.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.33) für die Analyse der a $^1\Pi_g$ –CC2-R12–Anregungsenergien von N <sub>2</sub> . . . . . | 166 |

|   |     |
|---|-----|
| D.47.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.34) für die Analyse der $a' ^1\Sigma_u^-$ -CC2-R12–Anregungsenergien von N <sub>2</sub> . . . . .                                | 167 |
| D.48.R12–Beiträge in meV der Matrixelemente aus Tabelle (D.35) für die Analyse der $w ^1\Delta_u$ -CC2-R12–Anregungsenergien von N <sub>2</sub> . . . . .                                   | 167 |
| <br>  |     |
| E.1. Berechnete Grundzustandsenergien in $E_h$ und Energiedifferenzen $\Delta R12$ in $mE_h$ . . . . .  | 170 |
| E.2. Berechnete Grundzustandsenergien in $E_h$ und Energiedifferenzen $\Delta R12$ in $mE_h$ . . . . .  | 171 |
| E.3. Berechnete Grundzustandsenergien in $E_h$ und Energiedifferenzen $\Delta R12$ in $mE_h$ . . . . .  | 172 |
| E.4. Berechnete Beiträge zur Grundzustandsenergie aus $\hat{T}_1$ , $\hat{T}_2$ und $\hat{T}_{2'}$ in $mE_h$ .  | 173 |
| E.5. Berechnete Beiträge zur Grundzustandsenergie aus $\hat{T}_1$ , $\hat{T}_2$ und $\hat{T}_{2'}$ in $mE_h$ .  | 174 |
| E.6. Berechnete Beiträge zur Grundzustandsenergie aus $\hat{T}_1$ , $\hat{T}_2$ und $\hat{T}_{2'}$ in $mE_h$ .  | 175 |
| E.7. Berechnete Grundzustandsenergien in $E_h$ und Energiedifferenzen in $mE_h$ . Es wurde eine 19s14p8d6f4g3h2i Basis (9s6p4d3f2g für H) als Orbital- und Auxiliarbasis verwendet. . . . . | 176 |
| E.8. Berechnete Grundzustandsenergien in $E_h$ und Energiedifferenzen in $mE_h$ . Es wurde eine 19s14p8d6f4g3h2i Basis (9s6p4d3f2g für H) als Orbital- und Auxiliarbasis verwendet. . . . . | 176 |
| E.9. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge in $mE_h$ . Verwendet wurde eine 19s14p8d6f4g3h2i (9s6p4d3f2g für H) Basis als Auxiliarbasis. . . . .  | 177 |
| E.10. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge in $mE_h$ . Verwendet wurde eine 19s14p8d6f4g3h2i (9s6p4d3f2g für H) Basis als Auxiliarbasis. . . . .   | 178 |
| E.11. Vergleich zwischen CCSD(T)(R12)–und CCSD(T)–Grundzustandsenergien in einer aug-cc-pV(T+d)Z Basis. . . . .   | 184 |
| E.12. Vergleich zwischen CCSD(T)(R12)–und CCSD(T)–Grundzustandsenergien in einer aug-cc-pV(T+d)Z Basis. . . . .   | 185 |
| E.13. Vergleich zwischen CCSD(T)(R12)–und CCSD(T)–Grundzustandsenergien in einer aug-cc-pV(Q+d)Z Basis. . . . .   | 186 |
| E.14. Vergleich zwischen CCSD(T)(R12)–und CCSD(T)–Grundzustandsenergien in einer aug-cc-pV(Q+d)Z Basis. . . . .   | 187 |
| E.15. Berechnete SCF-, MP2-, CCSD- und CCSD(T)–Grundzustandsenergien in einer aug-cc-pV(5+d)Z Basis in in $E_h$ . . . . .   | 188 |
| E.16. Vergleich der Abweichungen auf aug-cc-pV(T+d)Z Niveau und dem Experiment. . . . .   | 189 |
| E.17. Fehleranalyse auf aug-cc-pV(T+d)Z Niveau. . . . .   | 189 |
| E.18. Vergleich der Abweichungen zwischen Theorie und Experiment auf aug-cc-pV(Q+d)Z Niveau. . . . .  | 190 |
| E.19. Fehleranalyse auf aug-cc-pV(Q+d)Z Niveau. . . . .   | 190 |
| E.20. Vergleich der Abweichungen auf CCSD(T)–Niveau und dem Experiment. .   | 191 |
| E.21. Fehleranalyse auf CCSD(T)–Niveau mit experimentellen Referenzwerten. .  | 191 |
| E.22. Vergleich der Abweichungen auf CCSD(T)–Niveau. . . . .  | 192 |
| E.23. Fehleranalyse auf CCSD(T)–Niveau mit extrapolierten (QZ/5Z) Referenzwerten. . . . .   | 192 |

|   |     |
|---|-----|
| E.24.Vergleich der Abweichungen auf CCSD(T)–Niveau.   | 193 |
| E.25.Fehleranalyse auf CCSD(T)–Niveau mit extrapolierten (QZ/5Z) Referenzwerten.                  | 193 |
| E.26.RI-MP2(FC)/def2-QZVPP optimierte Geometrien des SO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O Dimers.    | 195 |
| E.27.RI-MP2-R12-Energien in $E_h$ .   | 195 |
| E.28.Berechnete aug-cc-pV(Q+d)Z/CCSD(T)(R12)–Grundzustandsenergien für SO <sub>3</sub> in $E_h$ . | 196 |
| E.29.Berechnete aug-cc-pV(Q+d)Z Energien in $E_h$ .   | 196 |
| E.30.Berechnete CCSD(T)(FC)/aug-cc-pCVTZ Energien in $E_h$ .                                      | 197 |

# Abbildungsverzeichnis

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.1. | Coulomb–Loch für den He ( ${}^1\text{S}$ ) Grundzustand. . . . .  | 15 |
| 3.2. | Basissatzkonvergenz von standard CI–Wellenfunktionen. . . . .   | 18 |
| 3.3. | Die unterschiedliche Bedeutung der Indices $\alpha$ , $\beta$ , . . . . .   | 22 |
| 3.4. | CI– und CI–R12–Wellenfunktion für den He ( ${}^1\text{S}$ ) Grundzustand mit $n = 7$ und $n = 3$ im Vergleich zur exakten Wellenfunktion. . . . .   | 23 |
| 3.5. | CI– und CI–R12–Wellenfunktion für den He ( ${}^1\text{S}$ ) Grundzustand mit $n = 4$ für beide Funktionen im Vergleich zur exakten Wellenfunktion. . . . .  | 23 |
| 7.1. | Schematische Darstellung der Berechnung der verschiedenen R12–Beiträge zur CCSD(R12)–Grundzustandsvektorfonktion. . . . .   | 65 |
| 7.2. | Fortsetzung von Abbildung (7.1). . . . .  | 66 |
| 8.1. | Berechnete CC2–R12–Totalenergien für den Grund– und angeregten ${}^1\text{P}$ Zustand von Be. . . . .   | 70 |
| 8.2. | Berechnete CC2–R12–Totalenergien für den Grund– und angeregten ${}^1\text{P}$ Zustand von Ne. . . . .   | 70 |
| 8.3. | Berechnete CC2– und CC2–R12–Energien für den Grund– und angeregten $\text{B } {}^1\Sigma^+$ –Zustand von BH. . . . .  | 73 |
| 8.4. | Berechnete CC2– und CC2–R12–Energien für den Grund– und angeregten $\text{A } {}^1\Pi$ –Zustand von BH. . . . .   | 73 |
| 8.5. | Berechnete CC2 und CC2–R12 Anregungsenergien für den $\text{a}' {}^1\Sigma_u^-$ –Übergang von $\text{N}_2$ in eV. . . . .   | 75 |
| 8.6. | Berechnete CC2 und CC2–R12 Anregungsenergien für den $\text{a} {}^1\Pi_g$ –Übergang von $\text{N}_2$ in eV. . . . .   | 76 |
| 8.7. | Berechnete CC2 und CC2–R12 Anregungsenergien für den $\text{w} {}^1\Delta_u$ –Übergang von $\text{N}_2$ in eV. . . . .  | 76 |
| 8.8. | Berechnete CC2– und CC2–R12 Beiträge aus $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ für den ${}^1\text{P}$ ( $2\text{s} \leftarrow 2\text{p}$ ) Übergang von Be. . . . . | 80 |
| 8.9. | Berechnete CC2– und CC2–R12 Beiträge aus $\langle R_1   [\hat{H}, \hat{T}_2 + \hat{T}'_2], \hat{R}_1]   \text{HF} \rangle$ für den ${}^1\text{P}$ ( $3\text{s} \leftarrow 2\text{p}$ ) Übergang von Ne. . . . . | 81 |
| 9.1. | Berechnete Grundzustandsenergien für Ne. . . . .  | 89 |
| 9.2. | Berechnete $\Delta\text{R12}$ –Beiträge für Ne in $\text{m}E_{\text{h}}$ . . . . .  | 90 |
| 9.3. | Berechnete $\Delta\text{R12}$ –Beiträge für HF in $\text{m}E_{\text{h}}$ . . . . .  | 91 |
| 9.4. | Berechnete $\Delta\text{R12}$ –Beiträge für $\text{N}_2$ in $\text{m}E_{\text{h}}$ . . . . .  | 91 |

|  |     |
|--|-----|
| 9.5. Berechnete $\Delta R_{12}$ -Beiträge für Ne mit und ohne Auxiliarbasis. . . . .   | 94  |
| 9.6. Berechnete $\Delta R_{12}$ -Beiträge für HF mit und ohne Auxiliarbasis. . . . .   | 94  |
| 9.7. Berechnete $\Delta R_{12}$ -Beiträge für $N_2$ mit und ohne Auxiliarbasis. . . . .  | 95  |
| 9.8. Auftragung der Reaktionsenergiedifferenzen auf aug-cc-pV(Q+d)Z Niveau. .  | 100 |
| 9.9. Auftragung der Reaktionsenergiedifferenzen auf aug-cc-pV(Q+d)Z und aug-cc-pV(5+d)Z Niveau. . . . .  | 104 |
| 9.10. Das $SO_3 \cdot H_2O$ Dimer. . . . .   | 110 |
| <br>   |     |
| C.1. Schematische Darstellung des Algorithmus zur Berechnung von $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl}$ im Rahmen von Ansatz 1. . . . .                                 | 128 |
| C.2. Schematische Darstellung der Abfolge der Berechnung der verschiedenen $R_{12}$ -Beiträge zur CC2-R12-Grundzustandsvektorfunktion. . . . .                 | 129 |
| C.3. Schematische Darstellung der Abfolge der Berechnung der verschiedenen $R_{12}$ -Beiträge zur Transformation $\rho = A\vec{R}$ im Rahmen von Ansatz 1. . . | 130 |
| C.4. Schematische Darstellung des Algorithmus zur Berechnung von $(V^\dagger)_{\alpha m}^{kl}$ im Rahmen von Ansatz 2. . . . .                                 | 131 |
| C.5. Schematische Darstellung der Berechnung der CC2-R12-Grundzustandsvektorfunktion im Rahmen von Ansatz 2. . . . .   | 132 |
| C.6. Fortsetzung von Abbildung (C.5). . . . .  | 133 |
| C.7. Fortsetzung von Abbildung (C.5) und (C.6). . . . .  | 134 |
| C.8. Schematische Darstellung der Abfolge der Berechnung der verschiedenen $R_{12}$ -Beiträge zur Transformation $\rho = A\vec{R}$ im Rahmen von Ansatz 2. . . | 135 |
| <br>   |     |
| D.1. Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten $B \ ^1\Sigma^+$ -Zustand von BF. . . . .  | 144 |
| D.2. Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten $C \ ^1\Sigma^+$ -Zustand von BF. . . . .  | 145 |
| D.3. Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten $A \ ^1\Pi$ -Zustand von BF. . . . .   | 145 |
| D.4. Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten $B \ ^1\Sigma^+$ -Zustand von CO. . . . .  | 146 |
| D.5. Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten $C \ ^1\Sigma^+$ -Zustand von CO. . . . .  | 146 |
| D.6. Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten $A \ ^1\Pi$ -Zustand von CO. . . . .   | 147 |
| D.7. Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten $a \ ^1\Pi_g$ -Zustand von $N_2$ . . . . .   | 147 |
| D.8. Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten $a' \ ^1\Sigma_u^-$ -Zustand von $N_2$ . . . . .                                       | 148 |
| D.9. Berechnete CC2- und CC2-R12-Energien für den Grund- und angeregten $w \ ^1\Delta_u$ -Zustand von $N_2$ . . . . .  | 148 |
| D.10. Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für Be in eV. . . . .   | 151 |
| D.11. Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für Ne in eV. . . . .   | 151 |
| D.12. Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den $B \ ^1\Sigma^+$ -Übergang von BH in eV. . . . .  | 152 |

|   |     |
|---|-----|
| D.13. Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den A $^1\Pi$ -Übergang von BH in eV. . . . .      | 152 |
| D.14. Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den B $^1\Sigma^+$ -Übergang von BF in eV. . . . . | 153 |
| D.15. Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den C $^1\Sigma^+$ -Übergang von BF in eV. . . . . | 153 |
| D.16. Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den A $^1\Pi$ -Übergang von BF in eV. . . . .      | 154 |
| D.17. Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den B $^1\Sigma^+$ -Übergang von CO in eV. . . . . | 154 |
| D.18. Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den C $^1\Sigma^+$ -Übergang von CO in eV. . . . . | 155 |
| D.19. Berechnete CC2 und CC2-R12 Anregungsenergien für den A $^1\Pi$ -Übergang von CO in eV. . . . .      | 155 |
| E.1. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge für F $^-$ in mE <sub>h</sub> . . . . .                            | 179 |
| E.2. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge für BH in mE <sub>h</sub> . . . . .                                | 179 |
| E.3. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge für CO in mE <sub>h</sub> . . . . .                                | 180 |
| E.4. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge für NH <sub>3</sub> in mE <sub>h</sub> . . . . .                   | 180 |
| E.5. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge für CH <sub>4</sub> in mE <sub>h</sub> . . . . .                   | 181 |
| E.6. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge für H <sub>2</sub> O in mE <sub>h</sub> . . . . .                  | 181 |
| E.7. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge für F $^-$ mit und ohne Auxiliarbasis. . . . .                     | 182 |
| E.8. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge für CO mit und ohne Auxiliarbasis. . . . .                         | 182 |
| E.9. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge für BH mit und ohne Auxiliarbasis. . . . .                         | 183 |
| E.10. Berechnete $\Delta R12$ -Beiträge für H <sub>2</sub> O mit und ohne Auxiliarbasis. . . . .          | 183 |
| E.11. Auftagung der Abweichungen auf aug-cc-pV(T+d)Z Niveau. . . . .                                      | 194 |



# Literaturverzeichnis

- [1] R. J. Bartlett, *Coupled-cluster theory: An overview of recent developments*, in *Modern Electronic Structure Theory*, S. 1047, (Herausgeber: D. R. Yarkony), World Scientific Singapore (1995).
- [2] O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, Chem. Phys. Lett., **243**, 409 (1995).
- [3] G. D. Purvis und R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **76**, 1910 (1982).
- [4] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley Chichester (2000).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., **24**, 89 (1928).
- [6] V. Fock, Z. Phys., **61**, 126 (1930).
- [7] V. Fock, Z. Phys., **62**, 795 (1930).
- [8] P. O. Löwdin, Adv. Chem. Phys., **22**, 207 (1959).
- [9] H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen und J. Olsen, Chem. Phys. Lett., **244**, 75 (1995).
- [10] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen und J. Olsen, Chem. Phys. Lett., **256**, 185 (1996).
- [11] R. G. Parr und W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford (1989).
- [12] H. Koch, A. S. de Méras, T. Helgaker und O. Christiansen, J. Chem. Phys., **104**, 4157 (1995).
- [13] O. Christiansen, H. Koch, A. Halkier, P. Jørgensen, T. Helgaker und A. S. de Méras, J. Chem. Phys., **105**, 6921 (1996).
- [14] O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, J. Chem. Phys., **103**, 7429 (1995).
- [15] H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, A. S. de Merás und T. Helgaker, J. Chem. Phys., **106**, 1808 (1997).

- [16] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, DOVER, New York (1996).
- [17] E. Schrödinger, Ann. Physik, **79**, 361 (1929).
- [18] E. Schrödinger, Ann. Physik, **79**, 489 (1929).
- [19] M. Born und R. Oppenheimer, Ann. Phys., **84**, 457 (1927).
- [20] Basissatzbibliothek der Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 10/21/03.  
<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>.
- [21] T. B. Pedersen und H. Koch, J. Chem. Phys., **108**, 5194 (1998).
- [22] O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, J. Chem. Phys., **103**, 7429 (1995).
- [23] H. Koch und P. Jørgensen, J. Chem. Phys., **93**, 3333 (1990).
- [24] T. B. Pedersen und H. Koch, J. Chem. Phys., **106**, 8059 (1997).
- [25] C. Schwartz, Phys. Rev., **126**, 1015 (1962).
- [26] C. Schwartz, Meth. Comput. Phys., **2**, 241 (1963).
- [27] D. P. Carroll, H. J. Silverstone und R. M. Metzger, J. Chem. Phys., **71**, 4142 (1979).
- [28] R. N. Hill, J. Chem. Phys., **83**, 1173 (1985).
- [29] E. A. Hylleraas, Z. Phys., **54**, 347 (1929).
- [30] W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta, **68**, 445 (1985).
- [31] L. Møller und M. S. Plesset, Phys. Rev., **46**, 618 (1934).
- [32] W. Klopper und W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Lett., **134**, 17 (1987).
- [33] M. J. Bearpark, N. C. Handy, R. D. Amos und P. E. Maslen, Theor. Chim. Acta, **79**, 361 (1991).
- [34] W. Klopper, Chem. Phys. Lett., **186**, 583 (1991).
- [35] E. F. Valeev und H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys., **113**, 3990 (2000).
- [36] E. F. Valeev, W. D. Allen, H. F. Schaefer III und A. G. Császár, J. Chem. Phys., **114**, 2875 (2001).
- [37] E. F. Valeev, W. D. Allen, R. Hernandez, C. D. Sherrill und H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys., **118**, 8594 (2003).
- [38] J. Noga, W. Klopper und W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Lett., **199**, 497 (1992).

- [39] J. Noga und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7738 (1994).
- [40] J. Noga und P. Valiron, *Chem. Phys. Lett.*, **324**, 166 (2000).
- [41] J. Noga und P. Valiron, *Explicitly Correlated Coupled Cluster R12 Calculations*, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, Band 7, S. 131, (Herausgeber: J. Leszczynski), World Scientific, Singapore (2002).
- [42] J. Noga, W. Klopper und W. Kutzelnigg, *CC-R12: An explicitly correlated Coupled-Cluster Theory*, in *Recent Advances in Computational Chemistry*, Band 3, S. 1, (Herausgeber: R. J. Bartlett), World Scientific, Singapore (1997).
- [43] W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, **120**, 10890 (2004).
- [44] P. Wind, W. Klopper und T. Helgaker, *Theor Chem Acc*, **107**, 173 (2002).
- [45] F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4607 (2003).
- [46] S. Ten-no und F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **119**, 5358 (2003).
- [47] W. Klopper und C. C. M. Samson, *J. Chem. Phys.*, **116**, 6397 (2002).
- [48] S. Kedžuch, M. Milko und J. Noga, *Int. J. Quantum Chem.*, **105**, 929 (2005).
- [49] E. Kordel, C. Villani und W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, **122**, 214306 (2005).
- [50] S. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, **121**, 117 (2004).
- [51] A. J. May und F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **121**, 4479 (2004).
- [52] C. C. M. Samson, W. Klopper und T. Helgaker, *Comput. Phys. Commun.*, **149**, 1 (2002).
- [53] A. J. May, E. Valeev, R. Polly und F. R. Manby, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2710 (2005).
- [54] W. Klopper und J. Noga, *Linear R12 terms in coupled cluster theory*, in *Explicitly Correlated Functions in Chemistry and Physics*, S. 149, (Herausgeber: J. Rychlewski), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003).
- [55] J. Noga, P. Valiron und W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, **115**, 2022 (2001).
- [56] W. Klopper und J. Noga, *Chem. Phys. Chem.*, **4**, 32 (2003).
- [57] O. Christiansen, P. Jørgensen und C. Hättig, *Int. J. Quant. Chem.*, **68**, 1 (1998).
- [58] C. Hättig, *Coupled-Cluster–Methoden zur Berechnung nichtlinearer optischer Eigenschaften und angeregter Zustände von Molekülen*, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe (TH) (2005).
- [59] F. Visser, P. E. S. Wormer und W. P. J. H. Jacobs, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3753 (1985).

- [60] P. E. S. Wormer und W. Rijks, Phys. Rev. A, **33**, 2928 (1986).
- [61] T. Korona und H. J. Werner, J. Chem. Phys., **118**, 3006 (2002).
- [62] T. Korona, K. Pflüger und H. J. Werner, Phys. Chem. Chem. Phys., **6**, 2059 (2004).
- [63] A. Köhn, *Analytische Gradienten elektronisch angeregter Zustände und Behandlung offenschaliger Systeme im Rahmen der Coupled-Cluster-Methode RI-CC2*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2003).
- [64] J. Olsen und P. Jørgensen, *Time-Dependent Response Theory with Applications to Self-Consistent Field and Multiconfigurational Self-Consistent Field Wave Functions.*, in *Modern Electronic Structure Theory*, S. 857, (Herausgeber: D. R. Yarkony), World Scientific, Singapore (1995).
- [65] W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta, **83**, 263 (1992).
- [66] K. Sasagne, F. Aiga und R. Itoh, J. Chem. Phys., **99**, 3738 (1993).
- [67] J. Olsen und P. Jørgensen, J. Chem. Phys., **82**, 3235 (1985).
- [68] C. Hättig, O. Christiansen und P. Jørgensen, J. Chem. Phys., **108**, 8331 (1998).
- [69] D. P. Tew, W. Klopper und T. Helgaker, J. Chem. Educ., Manuskript zur Veröffentlichung eingereicht (2006).
- [70] W. Kutzelnigg, *Theory of Electron Correlation*, in *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics*, S. 3, (Herausgeber: J. Rychlewski), Kluwer Academic Publishers (2003).
- [71] W. Klopper, *R12 Methods, Gaussian Geminals*, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, S. 181, (Herausgeber: J. Grotendorst), Central Institute for Applied Mathematics (2000).
- [72] W. Klopper,  *$r_{12}$ -Dependent Wave Functions*, Habilitationsschrift, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1996).
- [73] C. C. M. Samson, *Highly accurate treatment of dynamical electron correlation through R12 methods and extrapolation techniques*, Dissertation, Universität Utrecht (2004).
- [74] W. Klopper,  *$r_{12}$ -Dependent Wavefunctions*, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, S. 2351, (Herausgeber: P. V. R. Schleyer et al.), Wiley, Chichester (1998).
- [75] W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-no und E. F. Valeev, Int. Rev. Phys. Chem., Manuskript eingereicht (2006).
- [76] E. Parzen, *Modern Probability Theory and its Applications*, Wiley, New York (1960).
- [77] H. J. Silverstone und O. Sinanoğlu, J. Chem. Phys., **44**, 1899 (1966).

- [78] H. J. Silverstone und O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3608 (1966).
- [79] H. J. Silverstone und O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.*, **46**, 854 (1967).
- [80] T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.*, **10**, 151 (1957).
- [81] R. A. Kendall, T. H. Dunning und R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6796 (1992).
- [82] A. K. Wilson, T. v. Mourik und T. H. Dunning Jr., *Theochem*, **388**, 339 (1997).
- [83] Die Daten für die Auftragung der CI- und CI-R12–Wellenfunktionen wurden freundlicherweise von Dr. D. P. Tew zur Verfügung gestellt. Persönliche Mitteilung. (2005).
- [84] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch und J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9639 (1997).
- [85] W. Kutzelnigg und J. D. Morgan III, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4484 (1991).
- [86] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **31**, 333 (1928).
- [87] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.*, **65**, 14 (1930).
- [88] C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, **112**, 1649 (1958).
- [89] C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, **115**, 1216 (1959).
- [90] C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, **126**, 1470 (1962).
- [91] G. Büsse und H. Kleindienst, *Phys. Rev. A*, **51**, 5019 (1995).
- [92] A. Lüchow und H. Kleindienst, *Int. J. Quantum Chem.*, **41**, 719 (1992).
- [93] A. Lüchow und H. Kleindienst, *Int. J. Quantum Chem.*, **45**, 445 (1993).
- [94] H. Kleindienst und A. Lüchow, *Int. J. Quantum Chem.*, **45**, 87 (1993).
- [95] H. Kleindienst, G. Büsse und A. Lüchow, *Int. J. Quantum Chem.*, **53**, 575 (1995).
- [96] W. A. Lester Jr. und R. N. Barnett, *Monte Carlo Quantum Methods for Electronic Structure*, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, S. 1735, (Herausgeber: P. V. R. Schleyer et al.), Wiley, Chichester (1998).
- [97] A. Lüchow und J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **105**, 4636 (1996).
- [98] S. Manten und A. Lüchow, *J. Chem. Phys.*, **115**, 5362 (2001).
- [99] A. Lüchow und J. B. Anderson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51**, 501 (2000).
- [100] J. S. Sims und S. Hagstrom, *Phys. Rev. A*, **4**, 908 (1971).
- [101] J. S. Sims und S. A. Hagstrom, *Phys. Rev. A*, **11**, 418 (1974).

- [102] W. Klopper, W. Kutzelnigg, H. Müller, J. Noga und S. Vogtner, *Extremal electron pairs - Application to electron correlation, especially the R12 method*, in *Correlation and Localization, Topics in Current Chemistry*, Band 203, S. 21, (Herausgeber: P. R. Surján), Springer, Berlin/Heidelberg (1999).
- [103] O. Vahtras, J. Almlöf und M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 514 (1993).
- [104] B. J. Persson und P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **105**, 5915 (1996).
- [105] W. Cencek und J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1252 (1993).
- [106] W. Cencek und J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.*, **102**, 2533 (1995).
- [107] J. Komasa, W. Cencek und J. Rychlewski, *Phys. Rev. A*, **52**, 4500 (1995).
- [108] J. Rychlewski und J. Komasa, *Explicitly Correlated Functions in Variational Calculations*, in *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics*, S. 91 (2003).
- [109] J. Komasa und J. Rychlewski, *Chem. Phys. Lett.*, **249**, 253 (1996).
- [110] W. Cencek, J. Komasa und J. Rychlewski, *Chem. Phys. Lett.*, **246**, 417 (1995).
- [111] D. P. Tew und W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, **123**, 074101 (2005).
- [112] S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 56 (2004).
- [113] W. Kutzelnigg und W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1985 (1991).
- [114] J. Noga und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7738 (1994).
- [115] H. Fliegl, C. Hättig und W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, **124**, 044112 (2006).
- [116] E. F. Valeev, *Chem. Phys. Lett.*, **395**, 190 (2004).
- [117] J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4496 (1973).
- [118] B. I. Dunlap, J. W. D. Conolly und R. Sabin, *J. Chem. Phys.*, **71**, 3396 (1979).
- [119] G. Merziger und T. Wirth, *Repetitorium der Höheren Mathematik*, Binomi Verlag (1995).
- [120] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.*, **17**, 87 (1975).
- [121] E. R. Davidson, *J. Phys. A*, **13**, L179 (1980).
- [122] H. Fliegl, W. Klopper und C. Hättig, *J. Chem. Phys.*, **122**, 84107 (2005).
- [123] H. Fliegl, C. Hättig und W. Klopper, *Int. J. Quantum Chem.*, **106**, 2306 (2006).
- [124] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 479 (1989).

- [125] W. Klopper, *The explicitly correlated coupled-cluster models CC2-R12 and CCSD(R12)*, in *High Accuracy Potentials for Quantum Dynamics*, S. 8, (Herausgeber: A. Miani, J. Tennyson, T. van Mourik), Collaborative Computational Project on Molecular Quantum Dynamics (CCP6), Daresbury Laboratory (2003).
- [126] 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. Hettema, 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).
- [127] P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, **73**, 393 (1980).
- [128] P. Pulay, *J. Comp. Chem.*, **4**, 556 (1982).
- [129] H. Koch, O. Christiansen, R. Kobayashi, P. Jørgensen und T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.*, **228**, 233 (1994).
- [130] K. Hald, P. J. Jørgensen, O. Christiansen und H. Koch, *J. Chem. Phys.*, **116**, 5963 (2002).
- [131] J. Noga, W. Klopper, T. Helgaker und P. Valiron, *DIRCCR12-OS Release pre-v1.2a* (2004).
- [132] R. Ahlrichs, M. Bär, H. Horn und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 165 (1989).
- [133] C. Hättig und F. Weigend, *J. Chem. Phys.*, **113**, 5154 (2000).
- [134] F. Weigend und M. Häser, *Theor. Chem. Acc.*, **97**, 331 (1997).
- [135] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **116**, 3175 (2002).
- [136] F. Weigend, *RI-Methoden in der MP2 Störungsrechnung: Theorie, Implementierung und Anwendung*, Dissertation, Universität Karlsruhe (1999).
- [137] K. P. Huber und G. H. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York (1979).
- [138] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen und A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 243 (1998).
- [139] W. Klopper und J. Almlöf, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5167 (1993).
- [140] V. Termath, W. Klopper und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2002 (1991).
- [141] S. A. Alexander, H. J. Monkhorst und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, **89**, 355 (1988).

- [142] P. Malinowski, M. Polasik und K. Jankowski, *J. Phys. B*, **12**, 2965 (1979).
- [143] S. Salomonson und P. Öster, *Phys. Rev. A*, **41**, 4670 (1990).
- [144] R. Bukowski, B. Jeziorski und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, **110**, 4165 (1999).
- [145] P. Dahle, *Accurate calculations using explicitly correlated wave functions*, Dissertation, Universität Oslo (2004).
- [146] C. Neiss, C. Hättig und W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, Manuskript eingereicht (2006).
- [147] H. Fliegl, A. Glöß, O. Welz, M. Olzmann und W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, Manuskript zur Veröffentlichung angenommen (2006).
- [148] A. R. Hoy, I. M. Mills und G. Strey, *Mol. Phys.*, **24**, 1265 (1972).
- [149] J. L. Duncan und I. M. Mills, *Spectrochim. Acta*, **20**, 523 (1964).
- [150] D. L. Gray und A. G. Robiette, *Mol. Phys.*, **37**, 1901 (1979).
- [151] M. Heckert, M. Kállay, D. P. Tew, W. Klopper und J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, Manuskript eingereicht (2006).
- [152] W. Klopper, Persönliche Mitteilung (2004).
- [153] M. Heckert, M. Kállay und J. Gauss, *Mol. Phys.*, **103**, 2109 (2005).
- [154] W. Klopper und H. P. Lüthi, *Mol. Phys.*, **96**, 559 (1999).
- [155] J. S. Lee und S. Y. Park, *J. Chem. Phys.*, **112**, 10746 (2000).
- [156] G. A. Petersson, K. Arnold und A. Bennett, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5105 (1985).
- [157] W. Klopper, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen und T. Helgaker, *J. Phys. B*, **32**, R103 (1999).
- [158] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **83**, 4041 (1985).
- [159] T. H. Dunning Jr., K. A. Peterson und A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **114**, 9244 (2001).
- [160] H.-J. Werner, Persönliche Mitteilung (2005).
- [161] Alle experimentellen Standardbildungsenthalpien wurden von der NIST-Datenbank <http://webbook.nist.gov/chemistry/> und den darin enthaltenen Literaturreferenzen entnommen. (2005).
- [162] Die Standardbildungsenthalpien für die Moleküle CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO, COCl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O stammen aus M. W. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, vierte Auflage, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, ACS und AIP (1998).

- [163] Die Standardbildungsenthalpie für H<sub>2</sub>CO stammt aus A. Fletcher und G. Pilcher, Trans. Faraday Soc. **66**, 794 (1970).
- [164] Die Standardbildungsenthalpie für CH<sub>3</sub>OH stammt aus J. Hine und K. Arata, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 3089 (1976).
- [165] Die Standardbildungsenthalpie für C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> stammt aus D. A. Pittam und G. Pilcher, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 **68**, 2224 (1972).
- [166] Die Standardbildungsenthalpie für CH<sub>2</sub>CO stammt aus R. L. Nuttall, A. H. Laufer und M. V. Kilday, J. Chem. Thermodyn. **3**, 167 (1971).
- [167] Die Standardbildungsenthalpie für HCONH<sub>2</sub> stammt aus A. Bauder und Hs. H. Gunthard, Helv. Chim. Acta **41**, 670 (1958).
- [168] Die Standardbildungsenthalpie für CH<sub>3</sub>CHO stammt aus K. B. Wiberg, L. S. Crocker und K. M. Morgan, J. Am. Chem. Soc. **113**, 3447 (1991).
- [169] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37**, 785 (1988).
- [170] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, J. Chem. Phys., **100**, 5829 (1994).
- [171] Die Turbomole Basissatzbibliothek ist via ftp von  
<ftp://ftp.chemie.uni-karlsruhe.de/pub/basen> erhältlich.
- [172] M. Häser und R. Ahlrichs, J. Comp. Chem., **10**, 104 (1989).
- [173] M. von Arnim und R. Ahlrichs, J. Comp. Chem., **19**, 1746 (1998).
- [174] P. Deglmann, F. Furche und R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett., **362**, 511 (2002).
- [175] K. K. Irikura, *Appendix B, Essential Statistical Thermodynamics*, in *Computational Thermochemistry: Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics, ACS Symposium Series*, (Herausgeber: K. K. Irikura und D. J. Frurip), American Chemical Society (1998).
- [176] C. E. Kolb, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, M. J. Molina, R. F. Meads und A. A. Viggiano, J. Am. Chem. Soc., **116**, 10314 (1994).
- [177] K. Morokuma und C. Muguruma, J. Am. Chem. Soc., **116**, 10316 (1994).
- [178] E. R. Lovejoy, D. R. Hanson und L. G. Huey, J. Phys. Chem., **100**, 19911 (1996).
- [179] J. T. Jayne, U. Pöschl und Y. Chen, J. Phys. Chem. A, **101**, 10000 (1997).
- [180] M. Olzmann, *On the Homogeneous Kinetics of the SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O System* (2000).
- [181] L. J. Larson, M. Kuno und F. Tao, J. Chem. Phys., **112**, 8830 (2000).
- [182] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley VCH (1997).

- [183] W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic Press, New York (1973).
- [184] W. Klopper, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt und F. B. van Duijneveldt, Phys. Chem. Chem. Phys., **2**, 2227 (2000).
- [185] B. Liu und A. D. McLean, J. Chem. Phys., **59**, 4557 (1973).
- [186] B. Liu und A. D. McLean, J. Chem. Phys., **91**, 2348 (1989).
- [187] S. F. Boys und F. Bernardi, Mol. Phys., **19**, 553 (1970).
- [188] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt und J. H. van Lenthe, Chem. Rev., **94**, 1873 (1994).
- [189] F. Weigend und R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys., **7**, 3297 (2005).
- [190] A. Glöß, C. Villani und W. Klopper, J. Comput. Chem., Manuskript in Vorbereitung (2006).
- [191] Die Turbomole Basissatzbibliothek ist via ftp von  
    `ftp://ftp.chemie.uni-karlsruhe.de/pub/basen` (Orbitalbasissätze)  
    `ftp://ftp.chemie.uni-karlsruhe.de/pub/cbasen` (Auxiliarbasissätze)  
erhältlich.
- [192] H.-J. Werner und F. R. Manby, J. Chem. Phys., **124**, 054114 (2006).
- [193] O. L. Polyansky, P. Jensen und J. Tennyson, J. Chem. Phys., **105**, 6490 (1996).
- [194] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, F. R. Manby, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Bobbey, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni und T. Thorsteinsson, *MOLPRO, a package of ab-initio programs*.
- [195] R. Lindh, U. Ryu und B. Liu, J. Chem. Phys., **95**, 5889 (1991).
- [196] C. Hampel, K. Peterson und H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett., **190**, 1 (1992).
- [197] M. J. O. Deegan und P. J. Knowles, Chem. Phys. Lett., **227**, 321 (1994).
- [198] M. Schütz, R. Lindh und H.-J. Werner, Mol. Phys., **96**, 719 (1999).
- [199] K. A. Peterson und T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys., **117**, 10548 (2002).
- [200] D. P. Tew und W. Klopper, J. Chem. Phys., Zur Veröffentlichung eingereicht. (2006).
- [201] C. Neiss, Persönliche Mitteilung (2006).
- [202] C. Hättig, Phys. Chem. Chem. Phys., **7**, 59 (2005).

---

## Publikationsliste

1. H. Fliegl, A. Köhn, C. Hättig und R. Ahlrichs, *Ab Initio Calculation on the Vibrational and Electronic Spectra of trans- and cis-Azobenzene*, J. Am. Chem. Soc., **125**, 9821, (2003).
2. H. Fliegl, W. Klopper und C. Hättig, *Coupled-cluster theory with simplified linear- $r_{12}$  corrections: The CCSD(R12) model*, J. Chem. Phys., **122**, 84107, (2005).
3. H. Fliegl, C. Hättig und W. Klopper, *Coupled-cluster response theory with linear- $r_{12}$  corrections: The CC2-R12 model for excitation energies*, J. Chem. Phys., **124**, 044112, (2006).
4. H. Fliegl, C. Hättig und W. Klopper, *Inclusion of the (T) Triples Correction into the Linear- $r_{12}$  Corrected Coupled-cluster Model CCSD(R12)*, Int. J. Quantum Chem., **106**, 2306, (2006).
5. H. Fliegl, A. Glöß, O. Welz, M. Olzmann und W. Klopper, *Accurate computational determination of the electronic binding energy of the SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O complex*, J. Chem. Phys., Manuskript zur Veröffentlichung angenommen, (2006).



ISBN-13: 978-3-86644-061-6  
ISBN-10: 3-86644-061-8

[www.uvka.de](http://www.uvka.de)

ISBN 978-3-86644-061-6

9 783866 440616 >

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier