

Hochgenaue Berechnungen von Energien und molekularen Eigenschaften mit Hilfe der Coupled-Cluster-Theorie

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

von

Miriam Heckert
geboren in Suhl

Mainz 2006



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen	13
2.1	Quantenchemische Verfahren	13
2.1.1	Hartree-Fock-Methode	15
2.1.2	Møller-Plesset-Störungstheorie	18
2.1.3	Configuration-Interaction-Verfahren	20
2.1.4	Coupled-Cluster-Theorie	21
2.2	Theorie analytischer Ableitungen	28
2.3	Bestimmung von Strukturparametern	33
2.4	Theoretische Beschreibung von Rotations-Schwingungs-Spektren	33
2.4.1	Rotation von Molekülen	34
2.4.2	Schwingung von Molekülen	35
2.4.3	Kopplung von Rotation und Schwingung	37
2.5	Vergleich berechneter Strukturparameter mit dem Experiment	41
2.5.1	Strukturbestimmung aus Rotationskonstanten	42
2.5.2	Schwingungskorrekturen von Gleichgewichtsgeometrien	43
3	Spin-adaptierte Coupled-Cluster-Theorie für offenschalige Systeme	47
3.1	Theoretische Grundlagen offenschaliger Systeme	47
3.2	Probleme bei der Beschreibung offenschaliger Systeme im Rahmen der CC-Theorie	49
3.3	Spin und exakte Coupled-Cluster-Theorie	51
3.4	Spin-adaptierte Coupled-Cluster-Theorie	54
3.5	Implementierung eines SA-CCSD-Ansatzes für <i>high-spin</i> Triplett-Systeme	57
3.5.1	Lösung der Amplitudengleichung	57

3.5.2	Lösung der Spingleichungen	60
3.5.3	Sequenzieller Ablauf	63
3.5.4	Testrechnungen für <i>high-spin</i> Triplett-Zustände	65
3.5.5	Vergleich des SA-CCSD-Ansatzes mit anderen CC-Methoden zur Beschreibung offenschaliger <i>high-spin</i> Systeme	66
3.5.6	Größenkonsistenz	69
3.6	Ausblick	71
4	Coupled-Cluster-Additionsschemata für Moleküleigenschaften	75
4.1	Motivation	75
4.2	Additionsschemata für Strukturparameter	80
4.2.1	Theorie	80
4.2.2	Auswertung	86
4.2.3	Untersuchungen zum Problemfall F ₂ -Molekül	98
4.3	Additionsschemata für harmonische Schwingungsfrequenzen	103
4.3.1	Basissatzkonvergenz	103
4.3.2	Effekte einzelner Korrelationsbeiträge	106
4.3.3	Vergleich mit experimentellen Daten	106
5	Anwendungen	111
5.1	Untersuchung der Isomerisierung von Dihalogendisulfanen	111
5.1.1	Energien und Gleichgewichtsgeometrien	112
5.1.2	Schwingungsfrequenzen	116
5.1.3	Rotationskonstanten mit Schwingungskorrekturen	119
5.1.4	Übergangszustände	122
5.2	Berechnung von Struktur- und Rotations-Schwingungs-Parametern für die Moleküle CHCl ₂ F und CHClF ₂	125
5.2.1	Geometrieparameter	125
5.2.2	Schwingungsfrequenzen	127
5.2.3	Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten	129
5.3	Bindungsabstände der Moleküle BH und CH ⁺ : Elektronischer Beitrag zum Trägheitsmoment	131
5.3.1	Berechnung hochgenauer Gleichgewichtsgeometrien	131
5.3.2	Berechnete Schwingungskorrekturen für experimentelle Rota- tionskonstanten	133
5.3.3	Elektronische Beiträge zu Trägheitsmomenten und Rotations- konstanten	133
6	Zusammenfassung und Ausblick	137

Anhang	143
A CCSD-Zwischengrößen	143
B CCSDT-Amplitudengleichungen	145
C Konfigurationen für verschiedene Spin-Zustände	147
Literaturverzeichnis	153

Kapitel 1

Einleitung

Chemische Eigenschaften werden in der heutigen Zeit nicht mehr nur im Labor, sondern auch mit Hilfe der Quantenmechanik an Computern untersucht. So können beispielsweise Informationen über die Energetik chemischer Reaktionen oder spektroskopische Daten zur Charakterisierung von Molekülen mit Hilfe quantenchemischer Verfahren berechnet werden. Diese können zur Unterstützung bei der Interpretation vorliegender experimenteller Befunde eingesetzt werden, aber auch zur Vorhersage von Eigenschaften schwer zugänglicher oder noch unbekannter chemischer Systeme dienen. Quantenchemische Berechnungen stellen deshalb heute eine wertvolle Ergänzung zu Experimenten dar.

Für die Chemie ist die elektronische Struktur von Molekülen von besonderem Interesse, da diese viele chemische Eigenschaften bestimmt. Die theoretische Beschreibung der Elektronenstruktur von Molekülen basiert auf der näherungsweise Lösung der elektronischen Schrödingergleichung. In den letzten Jahrzehnten wurde dafür eine Reihe von Methoden entwickelt, deren Genauigkeit und Aufwand variiert. Neben den unterschiedlichen Anforderungen an die Methode aufgrund der zu untersuchenden Fragestellung, richtet sich ihr Anwendungsbereich häufig nach der betrachteten Systemgröße. So können große Moleküle qualitativ gut mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [1] unter Nutzung weniger empirischer Parameter beschrieben werden. Als quantenchemisches *Ab-Initio*¹-Verfahren mit einem vergleichsweise niedrigen Rechenaufwand steht die Hartree-Fock-Methode [2] zur Verfügung. Dabei wird die Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems als eine Slaterdeterminante dargestellt. Diese Slaterdeterminante ist eine antisymmetrische Linearkombination von Produkten aus Molekülorbitalen, welche mit Hilfe des Variationsprinzips bestimmt werden. Da es sich bei Molekülen um Mehrelektronensysteme handelt tritt

¹Verfahren, die ohne empirische Parameter auskommen.

Elektronenkorrelation² auf, die mit Hilfe des Hartree-Fock-Ansatzes nicht beschrieben werden kann. Aufbauend auf der Hartree-Fock-Theorie sind eine Reihe von *Ab-Initio*-Ansätzen bekannt, welche Elektronenkorrelation berücksichtigen. Dazu zählen unter anderem die CI-Methoden (*Configuration-Interaction* [3]) oder störungstheoretische Ansätze [4, 5].

Quantitative Vorhersagen molekularer Eigenschaften sind häufig nur mit Hilfe hochkorrelierter Methoden wie z. B. MR-CI (*Multi-Reference Configuration-Interaction* [3])- oder Coupled-Cluster-Verfahren (CC) möglich, deren Einsatzgebiet sich aufgrund der hohen rechentechnischen Kosten auf kleine Verbindungen beschränkt.

Seit der Einführung des Coupled-Cluster-Ansatzes in die Quantenchemie durch Čížek [6] hat sich diese Methode zu einem Standardverfahren entwickelt [5, 7]. Die gute Beschreibung der elektronischen Struktur von unterschiedlichsten chemischen Systemen [8–11] ermöglicht hochgenaue Vorhersagen von Energien und molekularen Eigenschaften, die dank einer Vielzahl von implementierten CC-Näherungsverfahren routinemäßig verlässlich und präzise berechnet werden können. Effiziente Programmpakete und rasch anwachsende Computerressourcen vergrößern den Anwendungsbereich von CC-Methoden. Die Weiterentwicklung des erfolgreichen CC-Ansatzes konzentriert sich auf einige offene Fragen.

Dazu gehört die Beschreibung offenschaliger Systeme (Radikale). Radikale spielen eine wichtige Rolle in vielen Bereichen der Chemie [12, 13]. Experimentelle Untersuchungen gestalten sich jedoch aufgrund der hohen Reaktivität und der damit verbundenen Kurzlebigkeit von Radikalen häufig schwierig. Quantenchemische Berechnungen können hier eine wichtige Hilfestellung bei der Beschreibung von chemischen und physikalischen Eigenschaften sein. Während geschlossenschalige Moleküle durch CC-Methoden gut beschrieben werden können, treten bei der Behandlung von offenschaligen Systemen Schwierigkeiten auf. Es werden zwar gute numerische Ergebnisse für Energien, Strukturparameter oder spektroskopische Konstanten für offenschalige *high-spin* Zustände³ mit Hilfe der Standard-CC-Methoden basierend auf einem Spinorbitalformalismus erzielt, jedoch bereitet insbesondere das Auftreten von Spin-kontamination⁴ bei CC-Näherungsverfahren [17–19] wie auch der erhöhte Rechenaufwand im Vergleich zu geschlossenschaligen Molekülen Probleme [20]. Besonders schwierig gestaltet sich die Beschreibung von offenschaligen *low-spin* Systemen, für die trotz großer Anstrengungen bis heute kein allgemein akzeptierter *Multi-Reference Coupled-Cluster*-Ansatz (MR-CC) zur Verfügung steht [21–30].

²Die Bewegung von Elektronen im Molekül ist nicht unabhängig voneinander, sondern korreliert.

³Elektronen besitzen zwei mögliche Spinzustände die mit α bzw. β bezeichnet werden. Ein offenschaliges System befindet sich im *high-spin* Zustand, wenn sich alle ungepaarten Elektronen im gleichen Spinzustand befinden.

⁴ d. h. die eingesetzte Wellenfunktion ist keine Eigenfunktion zu \hat{S}^2 [14–16].

Auf der Suche nach einem universellen CC-Ansatz für offenschalige Systeme sollten zunächst die Probleme der einfacheren *high-spin* Zustände gelöst werden. Einige Ansätze zur Beseitigung der Spinkontamination, die auf der Verwendung eines modifizierten Clusteroperators im Ansatz der CC-Näherungswellenfunktionen basieren, sind bereits bekannt. Dazu gehören der *Partial-Spin-Adapted* CC-Ansatz (PSA-CC) [31–33] und die Spin-restricted CC-Methode (SR-CC) [34–37], welche zwar die Beschreibung von Spineigenschaften verbessern, aber das Problem der Spinkontamination nicht vollständig beseitigen. Als weiterer Ausgangspunkt für eine vollständig spinadaptierte genäherte Wellenfunktion wurde eine Parametrisierung des Clusteroperators im Rahmen des *Unitary-Group-Approachs* (UGA) vorgeschlagen [25, 31, 38, 39]. Da der Clusteroperator bei diesem Ansatz jedoch kein reiner Anregungsoperator ist, gestaltet sich die Auswertung der CC-Gleichungen schwierig und eine Implementierung wurde bisher nur mit Hilfe zusätzlich eingeführter Näherungen erreicht. Die in dieser Arbeit vorgestellte „Spin-adaptierte Coupled-Cluster-Theorie“ (SA-CC) stellt hingegen eine natürliche Erweiterung des herkömmlichen CC-Ansatzes dar. Hierbei können die Spineigenschaften der Wellenfunktion über die Verwendung von Spingleichungen zusätzlich zu den herkömmlichen CC-Amplitudengleichungen kontrolliert werden. Als Alternative zum UGA-Ansatz und als eine Verbesserung des SR-CC-Verfahrens soll die SA-CC-Methode auch auf offenschalige *low-spin* Systeme ausgedehnt werden.

Neben den Bemühungen, die theoretische Beschreibung von Spineigenschaften offenschaliger Systeme zu verbessern, wird allgemein versucht, trotz des hohen Rechenaufwandes die Genauigkeit der Ergebnisse von CC-Näherungsverfahren weiter zu steigern. Theoretische Ergebnisse sollten eine Genauigkeit aufweisen, die mit der von experimentellen Daten vergleichbar ist. Im Zusammenhang mit thermochemischen Untersuchungen hat sich der Begriff der „chemischen Genauigkeit“ eingebürgert. Dabei wird ein Ergebnis mit einem Fehler im Bereich der thermischen Energie bei Raumtemperatur (~ 4 kJ/mol bzw. ~ 1 kcal/mol) als ausreichend genau angesehen. Innerhalb der „spektroskopischen Genauigkeit“ liegen dagegen Fehler von Energieberechnungen unter 0.01 kJ/mol (1 cm^{-1}) bzw. für Bindungslängen in einem Bereich von 0.01 pm. CC-Berechnungen mit Ergebnissen dieser Genauigkeit überschreiten jedoch häufig auch schon für Moleküle, die aus wenigen Atomen aufgebaut sind, aufgrund des hohen Rechenaufwandes die Grenze der vorhandenen Computerressourcen. Um trotzdem hochgenaue Berechnungen chemisch relevanter Systeme realisieren zu können, müssen die Auswirkungen der Näherungen, die bereits bei der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung eingeführt wurden, analysiert werden. Die Entwicklung der exakten Wellenfunktion in eine vollständige Basis aus angeregten Slaterdeterminanten muß in der Regel abgebrochen werden. Dies stellt eine Näherung bei der Beschreibung der Elektronenkorrelation dar. Slaterdeterminanten werden aus

Molekülorbitalen aufgebaut, die z. B. in eine Basis aus atomzentrierten Gaußfunktionen entwickelt werden. Diese Basissatzentwicklung führt zum sogenannten Basissatzfehler. Die Beschreibung der Elektronenkorrelation läßt sich innerhalb der CC-Näherungsverfahren durch sukzessive Erweiterung des Anregungsraumes der eingesetzten Slaterdeterminanten verbessern. Allerdings ist dies mit einem dramatischen Anstieg der Kosten verbunden, so daß sich die Basissatzentwicklung bei einer guten Beschreibung der Elektronenkorrelation auf kleine Basissätze beschränken muß. Der auftretende Basissatzfehler reduziert die Qualität der Ergebnisse deutlich.

Trotz der raschen Entwicklung der Computertechnologie können effiziente Implementierungen und Algorithmen allein dieses Problem nicht lösen. Einen Ausweg bieten Additionsverfahren, die auf der Annahme der Additivität von Elektronenkorrelations- und Basissatzeffekten basieren. Verschiedene Beiträge der Elektronenkorrelation zur Energie werden mit an den Rechenaufwand angepaßten Basissätzen separat berechnet und aufsummiert. Die Anwendung konvergierender Hierarchien von Basissätzen und Elektronenkorrelationsmethoden ist dabei essentiell [40]. So können z. B. verbleibende Basissatzfehler mit Hilfe von Basissatzextrapolationstechniken reduziert werden. Additionsverfahren wurden bereits erfolgreich für die hochgenaue Berechnungen von thermochemischen Eigenschaften kleiner Moleküle eingesetzt [41, 42]. Für molekulare Eigenschaften dagegen liegen nur wenige Studien vor [43]. Im Rahmen dieser Arbeit werden mit Hilfe eines neuen Additionsschemas, basierend auf analytischen ersten und zweiten Ableitungen, Strukturparameter und harmonische Schwingungsfrequenzen von einer Reihe von Molekülen bestimmt und ausgewertet. Ziel dieser Berechnungen ist es, Ergebnisse mit spektroskopischer Genauigkeit (1 pm bzw. 1 cm^{-1}) zu erhalten.

Während solche hochgenauen Ergebnisse zur Beurteilung der CC-Näherungsmethoden wichtig sind, bleiben deren Anwendungen bisher auf kleine Moleküle beschränkt. Die Qualität der CC-Methode zeichnet sich aber dadurch aus, daß auch bereits bei Näherungsverfahren mit moderatem Rechenaufwand wie CCSD(T) gute Ergebnisse erzielt werden. Bisherige Untersuchungen der Güte des CCSD(T)-Näherungsverfahrens haben gezeigt, daß es gut für die Vorhersage von Strukturparametern und spektroskopischer Konstanten mittelgroßer Systeme geeignet ist [44–48]. Dies wird hier durch einige Anwendungsbeispiele, die als Hilfestellung für geplante Experimente dienen sollen, demonstriert.

Der Arbeit liegt folgende Gliederung zu Grunde:

Kapitel 2 beginnt mit einem Überblick über gängige quantenchemische *Ab-Initio*-Verfahren und Ableitungstheorien zur Berechnung molekularer Eigenschaften. Der Einsatz dieser bei der Bestimmung von Strukturparametern oder zur Beschreibung von Rotations-Schwingungsphänomenen wird erläutert. Dabei wird besonders auf die Schwierigkeiten beim Vergleich von experimentellen und theoretisch bestimmten Strukturparametern eingegangen.

In Kapitel 3 wird das Problem der Spinkontamination innerhalb von CC-Näherungsverfahren für offenschalige Systeme thematisiert. Theoretische Grundlagen der Behandlung des Spins in der Quantenmechanik und mögliche Referenzfunktionen des CC-Ansatzes werden vorgestellt. Die damit verbundenen Probleme werden diskutiert und als Alternative die Spin-adaptierte Coupled-Cluster-Theorie präsentiert. Die Berücksichtigung des Spins innerhalb der exakten CC-Theorie unter Einsatz der Spineigenwertgleichung wird erläutert und deren Implementierung für *high-spin* Triplett-Systeme auf CCSD-Niveau vorgestellt. Es folgt ein Vergleich von SA-CC mit anderen existierenden CC-Methoden zur Beschreibung offenschaliger Systeme unter der genauen Analyse der Eigenschaft der Größenkonsistenz. Die Verallgemeinerung des SA-CC-Ansatzes für beliebige Spinfälle ist Thema des Ausblickes.

In Kapitel 4 werden die Schwierigkeiten bei der Berechnung von Moleküleigenschaften mit CC-Näherungsverfahren aufgrund des hohen Rechenaufwandes dargelegt. Als Ausweg wird ein Additionsschema für Gradienten präsentiert. Die Auswertung und Diskussion der damit erhaltenen Strukturparameter konzentriert sich besonders auf Effekte von Basissatzextrapolationen auf HF-SCF- und CCSD(T)-Niveau und auf den Vergleich des Gesamtergebnisses mit experimentellen Daten. Unterschiede des hier vorgestellten Additionsschemas zum bisherigen Vorgehen werden herausgearbeitet und deren Auswirkungen im Falle des Fluormoleküls untersucht. Analog zu berechneten Geometrien werden harmonische Schwingungsfrequenzen mit Hilfe des Additionsschemas berechnet. Dabei werden auch anharmonische Effekte und die Basissatzkonvergenz auf CCSD(T)-Niveau diskutiert.

In Kapitel 5 steht neben der Bestimmung von Strukturparametern und Schwingungsfrequenzen die Berechnung von hochgenauen Rotationskonstanten für mittelgroße Moleküle im Mittelpunkt. Dabei wird in Abschnitt 5.1 die Isomerisierung von Dihalogendisulfanen für die Unterstützung des experimentellen Nachweises von S_2Cl_2 untersucht. Die genaue Berechnung spektroskopischer Daten für die Moleküle $CHCl_2F$ und $CHClF_2$ werden in Abschnitt 5.2 vorgestellt. Die berechneten Bindungsabstände der Moleküle BH und CH^+ und deren Abweichung vom experimentellen Werten ist Thema des Abschnittes 5.3.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Quantenchemische Verfahren

Für die Beschreibung von Atomen und Molekülen mit Hilfe von *Ab-Initio*-Methoden der Quantenchemie bildet die zeitunabhängige, nichtrelativistische Schrödingergleichung

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

den Ausgangspunkt. Mit Hilfe dieser Eigenwertgleichung kann die Wellenfunktion Ψ als Eigenfunktion und der zugehörige Energieeigenwert E zu einem vorgegebenen Hamiltonoperator \hat{H} bestimmt werden. Im feldfreien Fall beinhaltet der Hamiltonoperator alle auftretenden Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen. In atomaren Einheiten lautet dieser in Ortsdarstellung [2]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \underbrace{-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_K} \\ & - \underbrace{\sum_{i,A} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}}_{\hat{V}_{Ke}} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}}_{\hat{V}_{KK}} . \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die kinetischen Energien der Elektronen \hat{T}_e und Kerne \hat{T}_K werden durch die ersten beiden Terme beschrieben. Diese enthalten zweite Ableitungen nach allen Teilchenkoordinaten, versehen mit einem Index i für Elektronen und A für Kerne. Coulombwechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen gehen über Kern-Elektron-, Elektron-Elektron- und Kern-Kern-Potentiale (\hat{V}_{Ke} , \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{KK}) ein. Die Abstände

zwischen den jeweiligen Teilchen werden durch Differenzen von Ortskoordinaten der Elektronen \mathbf{r}_i bzw. der Kerne \mathbf{R}_A beschrieben. Kernladungszahl und Kernmasse der Atome werden mit Z_A , Z_B bzw. M_A bezeichnet.

Unter der Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung [49], welche auf der Annahme basiert, daß die Bewegungen von Kernen und Elektronen aufgrund der Massendifferenzen als entkoppelt betrachtet werden können, ist es möglich, die Wellenfunktion Ψ als ein Produkt von elektronischer Wellenfunktion Ψ_{el} und Kernwellenfunktion Ψ_{K} darzustellen:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) = \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A) \Psi_{\text{K}}(\mathbf{R}_A). \quad (2.3)$$

In der Kernwellenfunktion treten die Kernkoordinaten \mathbf{R}_A als Variable auf. Die Variablen der elektronischen Wellenfunktion sind die Elektronenkoordinaten \mathbf{r}_i . Zusätzlich gehen die Kernkoordinaten \mathbf{R}_A als Parameter in die elektronische Wellenfunktion ein. Die Schrödingergleichung (2.1) läßt sich analog separieren:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A) &= \left(\hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{Ke}} + \hat{V}_{\text{ee}} \right) \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A) \\ &= E_{\text{el}}(\mathbf{R}_A) \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A) \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{K}} \Psi_{\text{K}}(\mathbf{R}_A) &= \left(\hat{T}_{\text{K}} + \underbrace{\hat{V}_{\text{KK}} + E_{\text{el}}(\mathbf{R}_A)}_{E_{\text{total}}} \right) \Psi_{\text{K}}(\mathbf{R}_A) \\ &= E \Psi_{\text{K}}(\mathbf{R}_A). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Der Eigenwert der elektronischen Schrödingergleichung (2.4) ist die elektronische Energie E_{el} , welche wie die elektronische Wellenfunktion parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt. Zusammen mit den Kern-Kern-Wechselwirkungen V_{KK} definiert sie das effektive Potential E_{total} für die Kernbewegung.¹ Die Kern-Schrödingergleichung (2.5) beschreibt Schwingung, Rotation und Translation der Moleküle. Die Gesamtenergie E aus Gl. (2.5) beinhaltet die elektronische Energie sowie Schwingungs-, Rotations- und Translationsenergie des zu beschreibenden Moleküls. Da die exakte Lösung der elektronischen Schrödingergleichung für Mehrelektronensysteme nicht möglich ist, wurde eine Reihe von Näherungsmethoden entwickelt. Die für diese Arbeit relevanten Methoden zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung werden in den folgenden Abschnitten kurz vorgestellt.

¹vgl. auch Gl. (2.76)

2.1.1 Hartree-Fock-Methode

Grundlage für viele quantenchemische Verfahren bildet die Hartree-Fock-Methode (HF) [2]. Als Näherungswellenfunktion $\Psi_{\text{el}}(1 \dots N)$ für ein N -Elektronensystem verwendet man eine Slaterdeterminante, aufgebaut aus N Einelektronenwellenfunktionen φ_i . Auf diese Weise geht das Antisymmetrieprinzip für Fermionen in die Wellenfunktionen ein:

$$\Psi_{\text{el}}(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (2.6)$$

Das sogenannte Spinorbital $\varphi_i(j)$ setzt sich aus dem Produkt eines Ortsorbitals $\phi_i(\mathbf{r}_j)$ und einer Spinfunktion $\chi(\sigma_j)$ zusammen. Ein Spinorbital hängt damit von den Ortskoordinaten \mathbf{r}_j sowie der Spinkoordinate σ_j des j -ten Elektrons, welches das i -te Molekülorbital besetzt, ab:

$$\varphi_i(\mathbf{r}_j, \sigma_j) = \phi_i(\mathbf{r}_j)\chi(\sigma_j). \quad (2.7)$$

Als abkürzende Schreibweise für $\varphi_i(\mathbf{r}_j, \sigma_j)$ wird häufig $|i\rangle$ verwendet.

Der Energieerwartungswert E_{HF} wird durch Projektion der elektronischen Schrödingergleichung (2.4) auf die Wellenfunktion

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{el}} | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_{\text{el}} \rangle = \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | | ij \rangle \quad (2.8)$$

bestimmt. Die Beiträge der Einelektronenwechselwirkungen, \hat{h} , zusammengesetzt aus kinetischer Energie und Kern-Elektron-Wechselwirkungen eines Elektrons, sind im Integral über dessen Orts- und Spinkoordinaten $\tau \hat{=} (\mathbf{r}, \sigma)$ enthalten,

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int d\tau_1 \varphi_i^*(1) \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right) \varphi_i(1) = h_{ii}, \quad (2.9)$$

welches abkürzend mit h_{ii} bezeichnet wird.

Die Dirac-Kurzschreibweise [50] der Zweielektronenintegrale im Energieausdruck (2.8) steht für die Differenz von Coulomb- und Austauschbeitrag:

$$\begin{aligned} \langle ij | | ij \rangle = \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle &= \int d\tau_1 \varphi_i^*(1) \underbrace{\int d\tau_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) \varphi_i(1)}_{\hat{J}_j(1) \varphi_i(1)} \\ &\quad - \int d\tau_1 \varphi_i^*(1) \underbrace{\int d\tau_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(1)}_{\hat{K}_j(1) \varphi_i(1)} \end{aligned} \quad (2.10)$$

mit \hat{J}_j und \hat{K}_j als den Coulomb- bzw. Austauschoperatoren. Der Coulombbeitrag beschreibt die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem gemittelten Feld der anderen Elektronen. Austauschwechselwirkungen werden durch die Ununterscheidbarkeit der Elektronen hervorgerufen. Es handelt sich um einen rein quantenmechanischen Effekt, der keinen Beitrag liefert, wenn die betrachteten Elektronen unterschiedlichen Spin aufweisen.

Nach dem Variationsprinzip ist die bestmögliche Näherungswellenfunktion diejenige, welche den niedrigsten Energieerwartungswert liefert. Die unbekanntenen Molekülorbitale (MO) φ_i können somit durch Minimierung des Energieausdrucks in Gl. (2.8) erhalten werden. Dabei muß als Nebenbedingung die Orthonormalität der Molekülorbitale gewährleistet bleiben:

$$\int d\tau_1 \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) = \delta_{ij} . \quad (2.11)$$

Aus dieser Minimierung ergeben sich die Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{F}\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.12)$$

mit den Orbitalenergien ϵ_i der Spinorbitale φ_i und dem Fockoperator

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right) . \quad (2.13)$$

Dieser ist ein effektiver Einteilchenoperator aufgebaut aus Eielektronen-, Coulomb- und Austauschoperatoren. Da der Fockoperator von den gesuchten Orbitalen φ_i abhängt, ergibt sich ein Pseudo-Eigenwertproblem, das iterativ gelöst werden muß. Stimmen die Orbitalenergien, und damit das von den Elektronen erzeugte Feld, zweier aufeinander folgender Iterationen überein, ist die Hartree-Fock-Rechnung beendet. Man spricht daher auch vom Hartree-Fock-Self-Consistent-Field-Verfahren (HF-SCF).

Die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen (2.12) wird in der Praxis durch eine Entwicklung des Ortsanteils ϕ_i der Molekülorbitale φ_i in eine endliche Basis aus wasserstoffähnlichen Atomorbitalen (AO) χ_ν [51] ermittelt:

$$\phi_i = \sum_\nu c_{\nu i} \chi_\nu . \quad (2.14)$$

In vielen Basissätzen werden dafür atomzentrierte Gaußfunktionen benutzt. Sie werden durch griechische Indizes gekennzeichnet und sind nicht notwendigerweise orthogonal. Die Entwicklungskoeffizienten $c_{\nu i}$ werden innerhalb des HF-SCF Verfahrens

ermittelt. Die Hartree-Fock-Energie aus Gl. (2.8) in Basissatzdarstellung kann innerhalb der *Restricted*-Hartree-Fock-Theorie [2] für geschlossenschalige Systeme als

$$E_{\text{HF}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} \left(\langle \mu\rho | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\rho | \sigma\nu \rangle \right) \quad (2.15)$$

unter Verwendung der Definition der Dichtematrix

$$D_{\mu\nu} = \sum_i 2c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (2.16)$$

formuliert werden. Einsetzen der Entwicklung (2.14) in Gl. (2.12) und Projektion der Hartree-Fock-Gleichungen auf $\langle \chi_\mu |$ liefert in der AO-Basis:

$$\sum_\nu \underbrace{\left(h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} \left(\langle \mu\rho | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\rho | \sigma\nu \rangle \right) \right)}_{F_{\mu\nu}} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_\nu \underbrace{\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle}_{S_{\mu\nu}} c_{\nu i} \quad (2.17)$$

Diese Matrixgleichung mit den Überlappungsmatrixelementen $S_{\mu\nu}$ und den Fockmatrixelementen $F_{\mu\nu}$ wird als Roothaan-Hall-Gleichung [2] bezeichnet und häufig in der Form

$$\underline{\underline{F}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{\epsilon}} \quad (2.18)$$

angegeben. Die gesuchten Entwicklungskoeffizienten $c_{\nu i}$ werden als Eigenvektoren der Fockmatrix und die Orbitalenergien ϵ_i als Eigenwerte durch Diagonalisierung der Fockmatrix iterativ bestimmt.

Von den Zweielektronenwechselwirkungen in Gl. (2.10) wird die Austauschwechselwirkung, häufig auch als Fermikorrelation bezeichnet, innerhalb der verwendeten Basis des Hartree-Fock-Ansatzes korrekt berücksichtigt, wohingegen der Coulombkorrelationsbeitrag zur Energie fehlt. Die Bewegung eines Elektrons ist in der HF-Theorie unabhängig von der genauen Position des anderen Elektrons, da über den Coulomboperator \hat{J} nur die gemittelte Bewegung des zweiten Elektron betrachtet wird. Die Tatsache, daß sich Elektronen aufgrund der Coulombabstoßung aus dem Weg gehen und ihre Bewegung damit korreliert ist, wird dabei vernachlässigt. Innerhalb der nichtrelativistischen Quantenmechanik wird der fehlende Korrelationsbeitrag zur Energie E_{korr} als die Differenz der exakten nichtrelativistischen Energie E_{exakt} und der Hartree-Fock-Energie E_{HF} definiert:

$$E_{\text{korr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}} \quad (2.19)$$

Wird die im HF-Ansatz fehlende Coulombkorrelation in eine Methode mit einbezogen, so spricht man von korrelierten Methoden. Dazu gehören störungstheoretische Ansätze wie die Møller-Plesset-Störungstheorie (MP) oder die Configuration-Interaction- (CI) und Coupled-Cluster-Methoden (CC), welche im Folgenden vorgestellt werden. Daneben existieren weitere Möglichkeiten zur Beschreibung von Korrelationseffekten wie z. B. R12-abhängige Methoden [52–54] oder die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [55].

2.1.2 Møller-Plesset-Störungstheorie

Störungstheoretische Ansätze zur Beschreibung der Elektronenkorrelation beruhen auf einer Unterteilung des Hamiltonoperators in einen ungestörten Anteil \hat{H}_0 und einen Störoperator \hat{H}' :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' . \quad (2.20)$$

Energie E und Wellenfunktion Ψ werden in eine Taylorreihe mit dem Störparameter λ entwickelt, der später eins gesetzt wird:

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E^{(n)} \quad \Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi^{(n)} . \quad (2.21)$$

Die Ordnung der einzelnen Beiträge wird in hochgestellten runden Klammern (n) angegeben. Die Entwicklungen (2.20) und (2.21) werden in die Schrödingergleichung eingesetzt und anschließend durch Koeffizientenvergleich bezüglich der Ordnung n des Parameters λ ausgewertet.

Die Projektion auf die Eigenfunktionen des ungestörten Systems $\langle \Psi_i^{(0)} |$, unter Berücksichtigung von Orthogonalitätsbeziehungen, liefert für die Energien n -ter Ordnung:

$$n = 0 : E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.22)$$

$$n > 0 : E^{(n)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(n-1)} \rangle . \quad (2.23)$$

In der Møller-Plesset-Störungstheorie² (MP) wird der ungestörte Hamiltonoperator als eine Summe von Fockoperatoren dargestellt:

$$\hat{H}_0 = \sum_j \hat{F}(j) . \quad (2.24)$$

²Häufig auch als Vielteilchenstörungstheorie (*Many-Body Perturbation Theory*, MBPT) bezeichnet.

Den Störoperator für die Beschreibung der Elektronenkorrelation erhält man aus der Differenz der exakten Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und der Behandlung dieser in der Hartree-Fock-Theorie:³

$$\hat{H}' = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right) . \quad (2.25)$$

Es ergibt sich für die Energien [2]:

$$E^{(0)} = \sum_i \epsilon_i \quad (2.26)$$

$$E^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \quad (2.27)$$

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (2.28)$$

Dabei bezeichnen die Indizes i, j besetzte Spinorbitale, a, b virtuelle Spinorbitale und die ϵ_i die Orbitalenergien aus den Lösungen des Hartree-Fock-Verfahrens. Die Hartree-Fock-Energie (2.8) ergibt sich innerhalb des Møller-Plesset-Ansatzes als die Summe der Energien nullter und erster Ordnung. Korrelationseffekte werden demnach erst ab der zweiten Ordnung Störungstheorie (MP2) berücksichtigt.

Die störungstheoretische Behandlung ist im Gegensatz zum HF-SCF-Ansatz kein variationelles Verfahren. Es existiert deshalb keine obere Schranke für die Korrelationsenergie. Sukzessives Einbeziehen höherer Ordnungen (MP n) kann Energien über- oder unterschätzen. Die berechneten Energien müssen nicht notwendigerweise konvergieren [56]. Dennoch wird, aufgrund des guten Preis-Leistungs-Verhältnisses, häufig das MP2-Verfahren verwendet [57]. Der Rechenaufwand⁴ von $\mathcal{O}(M^5)$ kann z. B. mit RI-MP2-Techniken [58] oder linear skalierenden lokalen MP2-Verfahren [59, 60] stark reduziert werden, so daß heute Rechnungen für Moleküle mit bis zu hundert Atomen durchgeführt werden können [61]. Die MP-Störungstheorie ist eine größenkonsistente Methode (vgl. Kapitel 3.5.6). Größenkonsistenz bedeutet hier, daß die berechnete Energie für ein System, welches aus nicht miteinander wechselwirkenden Untereinheiten besteht, der Summe der Energien der Einzelsysteme entspricht.

³analog zu Gl. (2.19)

⁴ M entspricht Anzahl der Basisfunktionen.

2.1.3 Configuration-Interaction-Verfahren

Die Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen (2.18) unter Verwendung einer endlichen AO-Basis mit M Funktionen liefert einen Satz von M Spinorbitalen. Aus den N energetisch niedrigsten Spinorbitalen⁵ baut sich die Hartree-Fock-Grundzustandswellenfunktion (2.6) auf, die im *Configuration-Interaction*-Verfahren (CI) als Referenzwellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ benutzt werden kann. Die restlichen unbesetzten bzw. virtuellen Spinorbitale ($M-N$) werden mit $a, b, c \dots$ indiziert. Durch sukzessives Ersetzen der N besetzten Spinorbitale $\varphi_i, \varphi_j, \dots$ durch virtuelle $\varphi_a, \varphi_b, \dots$ Spinorbitale lassen sich weitere N -Elektronen-Slaterdeterminanten konstruieren. Die exakte, nichtrelativistische, elektronische Wellenfunktion läßt sich als eine Linearkombination aller Einfach- (Ψ_i^a), Zweifach- (Ψ_{ij}^{ab}), bis hin zu N -fach angeregten Slaterdeterminanten darstellen, da diese eine vollständige Basis im Rahmen der verwendeten AO-Basis aufspannen [3, 62]. Man spricht in diesem Falle vom *Full-Configuration-Interaction*-Verfahren (FCI), wenn das Variationsprinzip [2] zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $c_{ijk\dots}^{abc\dots}$ eingesetzt wird. Angeregte Slaterdeterminanten $\Psi_{ijk\dots}^{abc\dots}$ können mit Hilfe von Erzeugungsoperatoren dargestellt werden.⁶ Die Wellenfunktion der FCI-Methode ist dann als

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i,a} c_i^a |\Psi_i^a\rangle + \frac{1}{4} \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (2.29)$$

$$= |\Psi_0\rangle + \sum_{i,a} c_i^a \hat{a}_a^+ \hat{a}_i |\Psi_0\rangle + \frac{1}{4} \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} \hat{a}_a^+ \hat{a}_i \hat{a}_b^+ \hat{a}_j |\Psi_0\rangle + \dots \quad (2.30)$$

gegeben. Aufgrund der großen Anzahl möglicher angeregten Slaterdeterminanten selbst bei Verwendung kleiner Basissätze und der damit verbundenen hohen Zahl unbekannter Parameter c können FCI-Rechnungen nur an sehr kleinen Systemen durchgeführt werden [63]. Diese spielen jedoch eine große Rolle für die Abschätzung der Qualität von eingeführten Näherungsverfahren mit praktikablem Rechenaufwand. Näherungsverfahren direkt abgeleitet aus der FCI-Methode basieren auf einer abgebrochenen CI-Entwicklung, wie z. B. das CISD-Näherungsverfahren (*Configuration-Interaction Singles Doubles*) bei dem nur Einfach- und Zweifach-Anregungen berücksichtigt werden [3]. Genäherte CI-Ansätze sind nicht größenkonsistent, was ein Grund dafür ist, daß CI-Rechnungen heute selten verwendet werden.

⁵ N ist die Anzahl der Elektronen im System.

⁶Anregungen werden innerhalb der „Zweiten Quantisierung“ durch Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren beschrieben. Es handelt sich bei \hat{a}_a^+ , \hat{a}_i um Erzeugungsoperatoren und bei \hat{a}_i^+ , \hat{a}_a um Vernichtungsoperatoren bezüglich der Referenz im Teilchen-Loch-Formalismus [5].

2.1.4 Coupled-Cluster-Theorie

Die Coupled-Cluster-Theorie (CC) verwendet folgenden Ansatz für die Wellenfunktion [9, 10, 64]:

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle. \quad (2.31)$$

Dabei bezeichnet $|\Psi_0\rangle$ die Referenzdeterminante, für die üblicherweise eine Hartree-Fock-Wellenfunktion gewählt wird. Als Argument der Exponentialfunktion dient der Clusteroperator \hat{T} . Dieser ist definiert als:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N = \sum_p^N \hat{T}_p = \sum_p^N t_p \hat{\tau}_p. \quad (2.32)$$

Er setzt sich zusammen aus einer Summe von Einfach- (\hat{T}_1), Zweifach- (\hat{T}_2) bis hin zu N -fach-Anregungen (\hat{T}_N) von Elektronen aus besetzten in unbesetzte Orbitale. Die auftretende Kette von Erzeugungsoperatoren kann abkürzend zum Anregungsoperator $\hat{\tau}$ zusammengefaßt werden. Jede Anregung wird mit einem Wichtungsfaktor versehen, der Amplitude t_p . Eine N -fach-Anregung (\hat{T}_N) ist im Clusteroperator definiert als:

$$\hat{T}_N = \frac{1}{(N!)^2} \sum_{i,j,k,\dots}^N \sum_{a,b,c,\dots}^N t_{ijk\dots} \hat{a}_a^+ \hat{a}_i \hat{a}_b^+ \hat{a}_j \hat{a}_c^+ \hat{a}_k \dots. \quad (2.33)$$

Zur Bestimmung der unbekanntenen Amplituden wird der Ansatz für die Wellenfunktion aus (2.31) in die Schrödingergleichung eingesetzt

$$\hat{H} e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = E e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle. \quad (2.34)$$

Für die Berechnung der Korrelationsenergie kann auf beiden Seiten der Gleichung die Hartree-Fock-Energie abgezogen werden:

$$\underbrace{(\hat{H} - \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle)}_{\hat{H}_N} e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle = \underbrace{(E - E_{\text{HF}})}_{\Delta E_{\text{Korr}}} e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle. \quad (2.35)$$

Dabei wird der normalgeordnete Hamiltonoperator \hat{H}_N eingeführt, der sich aus den entsprechenden Einelektronen- (\hat{f}_N) und Zweielektronenbeiträgen (\hat{W}_N)

$$\hat{f}_N = \sum_{pq} f_{pq} \hat{a}_p^+ \hat{a}_q \quad (2.36)$$

$$\hat{W}_N = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq||rs\rangle \hat{a}_p^+ \hat{a}_q^+ \hat{a}_s \hat{a}_r. \quad (2.37)$$

zusammensetzt, mit f_{pq} als Matrixelement des Fockoperators

$$f_{pq} = \langle p | \hat{h} | q \rangle + \sum_r \langle pr || qr \rangle . \quad (2.38)$$

Die Coupled-Cluster-Theorie wird aufgrund der Komplexität der entstehenden Ausdrücke nicht variationell behandelt [10]. Die berechnete Energie liegt also nicht notwendigerweise über dem exakten FCI-Limit (vgl. Kapitel 2.1.3). Stattdessen werden Projektionstechniken eingesetzt. Die Multiplikation von links mit $e^{-\hat{T}}$ und anschließende Projektion auf die Referenzdeterminante sowie auf alle angeregten Determinanten $\Psi_{ij\dots}^{ab\dots}$ liefert die Coupled-Cluster-Gleichungen zur Bestimmung der Energie und der unbekanntenen Amplituden t :

$$\Delta E_{\text{korrr}} = \langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (2.39)$$

$$0 = \langle \Psi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle . \quad (2.40)$$

Coupled-Cluster-Ergebnisse entsprechen bei Berücksichtigung aller möglichen Anregungen im Clusteroperator dem FCI-Resultat [65]. Aufgrund des großen Rechenaufwandes existiert eine Hierarchie von Näherungsverfahren, welche sich durch die im Clusteroperator (2.32) berücksichtigten Anregungen unterscheiden:

$\hat{T} = \hat{T}_2$	CC-Doubles (CCD) [66] [67]
$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$	CC-Singles-Doubles (CCSD) [68]:
$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$	CC-Singles-Doubles-Tripels (CCSDT) [69]
$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4$	CC-Singles-Doubles-Tripels-Quadruples (CCSDTQ) [70, 71]
	usw. .

Vom FCI-Ansatz unterscheidet sich das Coupled-Cluster-Verfahren in der Art der Parametrisierung. Entwickelt man die Exponentialfunktion aus Gl. (2.31)

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots , \quad (2.41)$$

erkennt man, daß die Coupled-Cluster-Wellenfunktion Ψ_{CC} bereits bei CC-Näherungsverfahren durch die auftretenden Produktterme Beiträge höherer Anregungen enthält. Dies stellt einen entscheidenden Vorteil gegenüber den linear parametrisierten CI-Methoden dar. Die Bedeutung der einzelnen Terme kann mit Hilfe störungstheoretischer Ansätze abgeschätzt werden.

Zur weiteren Auswertung der CC-Gleichungen kann der Ähnlichkeitstransformierte Hamiltonoperator in (2.39) und (2.40) mit Hilfe der Campbell-Baker-Hausdorff-Entwicklung [72] dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} &= \hat{H}_N + [\hat{H}_N, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}] \\
 &+ \frac{1}{3!} [[[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]] + \frac{1}{4!} [[[[[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]]] . \quad (2.42)
 \end{aligned}$$

Diese Entwicklung bricht nach dem fünften Glied ab, da im Hamiltonoperator nur Ein- und Zweielektronenoperatoren auftreten.

Die weitere Auswertung der CC-Gleichungen kann mit Hilfe des Wick'schen Theorems [10], diagrammatischen Techniken [10, 73] oder den Slater-Condon-Regeln [2] erfolgen. Der exponentielle Ansatz führt zu nichtlinearen Gleichungen für die Wichtungsfaktoren t , die iterativ gelöst werden können. Die Ausformulierung für die in dieser Arbeit verwendeten Näherungsmethoden wird im folgenden genauer diskutiert.

Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Verfahren (CCSD)

Das CCSD-Näherungsverfahren berücksichtigt Einfach- und Zweifachanregungen. Zur Bestimmung der Amplituden t_i^a und t_{ij}^{ab} und der Energie müssen die Gleichungen

$$E = \langle \Psi_0 | e^{(-\hat{T}_1 - \hat{T}_2)} \hat{H}_N e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} | \Psi_0 \rangle \quad (2.43)$$

$$0 = \langle \Psi_i^a | e^{(-\hat{T}_1 - \hat{T}_2)} \hat{H}_N e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} | \Psi_0 \rangle \quad (2.44)$$

$$0 = \langle \Psi_{ij}^{ab} | e^{(-\hat{T}_1 - \hat{T}_2)} \hat{H}_N e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} | \Psi_0 \rangle \quad (2.45)$$

gelöst werden. Das Ergebnis für die Amplitudengleichungen (2.44)-(2.45) ist Ref. [20] entnommen:

$$\begin{aligned} 0 = & f_{ai} + \sum_e t_i^e F_{ae} - \sum_m t_m^a F_{mi} + \sum_{me} t_{im}^{ae} F_{me} - \sum_{nf} t_n^f \langle na || if \rangle \\ & - \frac{1}{2} \sum_{mef} t_{im}^{ef} \langle ma || ef \rangle - \frac{1}{2} \sum_{men} t_{mn}^{ae} \langle nm || ei \rangle \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} 0 = & \langle ij || ab \rangle + P(ab) \sum_e t_{ij}^{ae} \left(F_{be} - \frac{1}{2} \sum_m t_m^b F_{me} \right) \\ & - P(ij) \sum_m t_{im}^{ab} \left(F_{mj} + \frac{1}{2} \sum_e t_j^e F_{me} \right) + \frac{1}{2} \sum_{mn} \kappa_{mn}^{ab} W_{mnij} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ef} \kappa_{ij}^{ef} W_{abef} + P(ij) P(ab) \sum_{me} (t_{im}^{ae} W_{mbej} - t_i^e t_m^a \langle mb || ej \rangle) \\ & + P(ij) \sum_e t_i^e \langle ab || ej \rangle - P(ab) \sum_m t_m^a \langle mb || ij \rangle , \end{aligned} \quad (2.47)$$

wobei die auftretenden Zwischengrößen F_{pq} und W_{pqrs} im Appendix A definiert sind. Die Vertauschungsoperatoren $P(vw)$ wirken auf eine beliebige Funktion $f(v, w)$ wie folgt:

$$P(vw)f(v, w) = f(v, w) - f(w, v) .$$

Die Amplitudengleichungen (2.46)-(2.47) lassen sich in Beiträge nullter und höherer Ordnung aufteilen

$$0 = \underbrace{t_i^a D_i^a}_{0. \text{ Ordnung}} + Z_i^a(t_i^a, t_{ij}^{ab}) \quad (2.48)$$

$$0 = \underbrace{t_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab}} + Z_{ij}^{ab}(t_i^a, t_{ij}^{ab}) . \quad (2.49)$$

Der Beitrag nullter Ordnung enthält Produkte der zu bestimmenden Amplituden mit den Diagonalelementen D der Fockmatrix:

$$D_i^a = f_{ii} - f_{aa} \quad (2.50)$$

$$D_{ij}^{ab} = f_{ii} + f_{jj} - f_{aa} - f_{bb} . \quad (2.51)$$

Die Größen Z_i^a und Z_{ij}^{ab} setzen sich aus Fockmatrixelementen f_{pq} (2.38) bzw. Zweielektronenintegralen $\langle pq||rs \rangle$ und den Amplituden t_i^a, t_{ij}^{ab} zusammen. Die CC-Gleichungen (2.48) und (2.49) werden iterativ gelöst. Als Startwert für die Amplituden $t_p^{\{n=0\}}$ mit dem Anregungsgrad p werden z. B. Ergebnisse aus MP2-Störungsrechnungen eingesetzt. Beiträge höherer Ordnung $Z_p^{\{n\}}$ werden unter Verwendung der $t_p^{\{n\}}$ -Amplituden berechnet und durch den Wichtigkeitsfaktor D_p geteilt:

$$t_p^{\{n+1\}} = \frac{Z_p^{\{n\}}(t_p^{\{n\}})}{D_p} . \quad (2.52)$$

Daraus ergeben sich die Amplituden $t_p^{\{n+1\}}$ für den nächsten Iterationsschritt $\{n+1\}$. Dies wird solange wiederholt, bis $t_p^{\{n\}}$ und $t_p^{\{n+1\}}$ innerhalb einer durch ein Konvergenzkriterium festgelegte Schranke übereinstimmen.

Zur Konvergenzbeschleunigung werden Extrapolationstechniken wie das DIIS-Verfahren (*Direct Inversion in Iterative Subspace*) verwendet [74, 75]. Durch Einsetzen der berechneten Amplituden in Gl. (2.43) kann die CCSD-Energie bestimmt werden. Der Rechenaufwand von CCSD liegt bei $\mathcal{O}(M^6)$, damit können heutzutage Berechnungen von Molekülen von bis zu etwa 30 Atomen durchgeführt werden [76]. Die Genauigkeit von CCSD-Rechnungen bei ausreichend großer Basis liegt für Reaktionsenergien bei ca. 50 kJ/mol [77] und für Bindungslängen im Bereich von einem halben Pikometer (pm) [78]. Dies zeigt, daß es sich bei der CCSD-Methode um eine gute Näherung handelt, die aber für sehr genaue Vorhersagen nicht ausreicht.

Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Triples-Verfahren (CCSDT)

Die Amplitudengleichungen für die CCSDT-Näherungsmethode sind in Appendix B gegeben. CCSDT-Verfahren liefern gute Vorhersagen für Energien und molekulare Eigenschaften. Die Genauigkeiten für Dissoziationsenergien liegen im Bereich von einigen kJ/mol [77, 79]. Geometrien (vgl. Kapitel 4) können bis auf wenige Zehntel Pikometer genau bestimmt werden [80]. Mit einem Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(M^8)$ sind CCSDT-Rechnungen jedoch nur begrenzt einsetzbar. Daher sind Ansätze sehr verbreitet, welche die teuersten Schritte des CCSDT-Verfahrens umgehen und die Effekte von Dreifachanregungen näherungsweise berücksichtigen. Dazu gehört das CCSD(T)-Verfahren mit einem Rechenaufwand von $\mathcal{O}(M^7)$.

CCSD(T)-Verfahren

Für das CCSD(T)-Näherungsverfahren wird die Verwandtschaft von CC- und Störungstheorie ausgenutzt [10]. Aufbauend auf einer CCSD-Rechnung werden beim CCSD(T)-Näherungsverfahren die Dreifachanregungen störungstheoretisch berücksichtigt [81, 82]. Der Hamiltonoperator \hat{H}_N der CC-Gleichungen läßt sich analog zu Gl. (2.20) aufspalten. \hat{H}_N und Clusteroperator \hat{T} werden dafür nach Ordnungen der Störungstheorie geordnet. Im Rahmen der Störungsentwicklung ergeben sich Dreifachamplituden-Korrekturterme zur Energie in vierter und fünfter Ordnung, die mit Hilfe der CCSD-Amplituden berechnet und zur CCSD-Energie addiert werden [10]:

$$E_{\text{CCSD(T)}} = E_{\text{CCSD}} + \underbrace{E^{(4)} + E^{(5)}}_{\Delta E_{\text{CCSD(T)}}} \quad (2.53)$$

$$E^{(4)} = \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} \quad (2.54)$$

$$E^{(5)} = \frac{1}{4} \sum_{ijkabc} \langle jk || bc \rangle t_i^a t_{ijk}^{abc} . \quad (2.55)$$

Der in Gl. (2.54) auftretende Ausdruck D setzt sich analog zu Gl. (2.51) aus Orbitalenergien bzw. den Diagonalelementen der Fockmatrix zusammen. Die erforderlichen \hat{T}_3 -Amplituden können wie folgt aus den zweifachangeregten Amplituden ermittelt werden:

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = P(i/jk)P(a/bc) \left(\sum_d \langle bc || di \rangle t_{jk}^{ad} - \sum_l \langle la || jk \rangle t_{il}^{bc} \right) . \quad (2.56)$$

Der Permutationsoperator P wirkt dabei wie folgt auf eine Funktion $f(ijk)$:

$$P(i/jk)f(ijk) = f(ijk) - f(jik) - f(kij) . \quad (2.57)$$

Im Vergleich zum CCSDT-Ansatz reduziert die CCSD(T)-Näherung den Rechenaufwand um eine Größenordnung. Ferner wird der teuerste Schritt der Berechnungen nicht mehr iterativ ausgeführt. Parallelisierung [83, 84] oder die Kombination mit lokalen Methoden [85] dehnen den Anwendungsbereich des CCSD(T)-Ansatzes weiter aus. Energien können mit einer ähnlich hohen Genauigkeit wie mit CCSDT-Verfahren bestimmt werden [5]. Aufgrund der Qualität der Ergebnisse erfreut sich das CCSD(T)-Verfahren derzeit einer großer Beliebtheit [44, 80, 86].

Allgemeine Coupled-Cluster-Verfahren

Die Genauigkeit der Ergebnisse von CC-Näherungsverfahren läßt sich durch die Einführung höherer Anregungen im Clusteroperator weiter steigern, allerdings unter einer erheblichen Zunahme des Rechenaufwandes. So weist das CCSDTQ-Verfahren [70, 71], welches Vierfachanregungen im Clusteroperator berücksichtigt, ein Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(M^{10})$ auf. Mit diesem Näherungsverfahren lassen sich daher derzeit nur sehr kleine Systeme beschreiben. CCSDTQ-Berechnungen können Energien bis zu 1 kJ/mol und Bindungslängen bis auf einigen Zehntel Pikometer genau vorhersagen [43, 87].

Die Berücksichtigung von Fünffachanregungen innerhalb der Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Tripels-Quadrupels-Pentupels-Näherung (CCSDTQP) und höherer Anregungen ist gegenwärtig nur für Benchmarkrechnungen möglich. Da deren Beiträge meist klein sind, können sie in der Regel vernachlässigt werden (siehe Kapitel 4).

Bei der Implementierung von CC-Ansätzen mit höheren Anregungen stößt man ebenfalls an Grenzen. Wie in Tabelle 2.1 gezeigt, steigt nicht nur der Rechenaufwand, sondern auch die Anzahl der in den CC-Gleichungen auftretenden Terme stark an.

Tabelle 2.1: Übersicht über Skalierungsverhalten des Rechenaufwandes und Anzahl der zu programmierenden Terme von Coupled-Cluster-Näherungsmethoden.

Methode	Anzahl Terme	Skalierungsverhalten
CCSD	45	$\mathcal{O}(M^6)$
CCSDT	99	$\mathcal{O}(M^8)$
CCSDTQ	180	$\mathcal{O}(M^{10})$
CCSDTQP	286	$\mathcal{O}(M^{12})$

Eine Implementierung ist hier nur mit Hilfe computergestützter Techniken wie automatischer Formel- bzw. Programmgenerierung [88] und der Verwendung sogenannter „stringbasierter“ Methoden [89, 90] möglich.

2.2 Theorie analytischer Ableitungen

Bisher wurde bei den vorgestellten quantenchemischen Verfahren nur auf die Lösung der Schrödingergleichung und die damit verbundene Berechnung der Wellenfunktion und Energien eingegangen. Für chemische Fragestellungen ist die theoretische Vorhersage von experimentell bestimmbar Größen, wie z. B. Geometrien oder spektroskopischen Parametern, ebenfalls von großem Interesse.

Ausgehend von der elektronischen Energie lassen sich viele molekulare Eigenschaften als entsprechende Ableitungen der Energie bezüglich einer Störung x bzw. mehrerer Störungen x, y, \dots berechnen [91]. In dieser Arbeit werden Anwendungsbeispiele für Eigenschaften vorgestellt, die sich auf Ableitungen bezüglich der Kernkoordinaten beziehen. Diese sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt. So erhält man molekulare Strukturparameter aus Energiegradienten bezüglich der Kernpositionen, welche die Kräfte auf die Kerne beschreiben. Zweite Ableitungen sind erforderlich, um diese stationären Punkte als Minima bzw. als Übergangszustände zu charakterisieren oder Schwingungsfrequenzen innerhalb der harmonischen Näherung zu beschreiben. Höhere Ableitungen nach den Kernkoordinaten benötigt man z. B. zur Berechnung von kubischen Kraftkonstanten für die Bestimmung von anharmonischen Beiträgen von Schwingungsfrequenzen oder für Schwingungskorrekturen von Rotationskonstanten. Vierte Ableitungen liefern z. B. die anharmonischen Korrekturen der Schwingungsfrequenzen.

Energieableitungen können im Rahmen quantenchemischer Methoden mit Hilfe numerischer Differentiation oder analytisch bestimmt werden. Für die Berechnung der ersten Ableitung der Energie nach einem Parameter x mittels der Methode der finiten Differenzen gilt

$$\frac{dE(x)}{dx} \approx \frac{E(x + \Delta) - E(x - \Delta)}{2\Delta}, \quad (2.58)$$

wobei $E(x \pm \Delta)$ für den Energiewert bei einer kleinen Änderung des Parameters x um Δ steht. Der Vorteil der numerischen Differentiation ist deren einfache Implementierung, da nur die Energie in Abhängigkeit der zu untersuchenden Störung berechnet werden muß. Leider weisen numerische Differentiationstechniken häufig nur eine begrenzte Genauigkeit auf und sind bei einer großen Zahl an Störparametern mit einem hohen Rechenaufwand verbunden. Hinzu kommt, daß in der Regel keine komplexen Wellenfunktionsparameter behandelt werden können und daher z. B. die Beschreibung magnetischer Eigenschaften mit numerischen Ableitungsmethoden meist nicht möglich ist [91].

Eine Alternative sind analytische Ableitungstechniken, deren Herleitung und Programmierung aufgrund der Komplexität der erforderlichen Gleichungen aufwendiger ist. Aufgrund ihrer Effizienz und der Genauigkeit der Ergebnisse gehören sie

Tabelle 2.2: Energieableitungen nach den Kernkoordinaten und die sich daraus ergebenden Observablen [91].

Ableitung	Observable
$\frac{dE}{dx_i}$	Kräfte auf die Kerne, \Rightarrow stationäre Punkte der Potentialhyperfläche \Rightarrow Gleichgewichtsgeometrien, Strukturen von Übergangszuständen
$\frac{d^2E}{dx_i dx_j}$	harmonische Kraftkonstanten, \Rightarrow harmonische Schwingungsfrequenzen
$\frac{d^3E}{dx_i dx_j dx_k}$	kubische Kraftkonstanten, \Rightarrow Schwingungskorrekturen für Abstände und Rotationskonstanten
$\frac{d^4E}{dx_i dx_j dx_k dx_l}$	quartische Kraftkonstanten, \Rightarrow anharmonische Korrekturen für Schwingungsfrequenzen

jedoch inzwischen zu den Standardverfahren der Quantenchemie [92]. Die zugrundeliegenden Ableitungstheorien werden im Folgenden für Hartree-Fock- und Coupled-Cluster-Ansätze vorgestellt.

Ganz allgemein - unabhängig von der gewählten Methode - hängt die elektronische Energie eines Moleküls E und die in ihr enthaltenen Wellenfunktionsparameter c vom Störparameter x ab. Mit Hilfe der Kettenregel folgt:

$$E = E(x, c(x)) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{dE}{dx} \right) = \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) + \left(\frac{\partial E}{\partial c(x)} \right) \left(\frac{\partial c(x)}{\partial x} \right) . \quad (2.59)$$

Der erste Term erfordert Integralableitungen, da die Abhängigkeit der Energie von der Störung x hier z. B. in den vorgegebenen Basissatzparametern der verwendeten Atomorbitale (AO) und im Hamiltonoperator enthalten ist. Der zweite Term enthält die Ableitung der Wellenfunktionsparameter $\partial c / \partial x$, die zunächst unbekannt ist. Für variationelle Verfahren, wie die HF-Methode oder CI-Ansätze, bei denen die Energie bzgl. der Wellenfunktionsparameter minimiert wird, gilt

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c(x)} \right)_{x=0} = 0 . \quad (2.60)$$

Somit fällt für die erste Ableitung der Hartree-Fock-Energie der zweite Term in Gl. (2.59) weg und die Ableitung der gestörten Wellenfunktionsparameter $\partial c / \partial x$

tritt nicht auf. Zusätzlich muß hier jedoch die Orthogonalität der Molekülorbitale gewährleistet sein (vgl. Gl. (2.11) bzw. (2.14)). Dies wird durch die Einführung von

$$\left(\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} c_{\nu j} - \delta_{ij} \right) = 0 \quad (2.61)$$

als Nebenbedingung mit den Lagrangeschen Multiplikatoren ϵ_{ij} erfüllt. Für die Bestimmung des Hartree-Fock-Energiegradienten muß Gl. (2.15) unter dieser Nebenbedingung nach der Störung x abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dx} = & \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\rho} D_{\mu\nu} D_{\sigma\rho} \left(\frac{\partial \langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle}{\partial x} \right) \\ & - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} . \end{aligned} \quad (2.62)$$

Dabei treten die Dichtematrix D aus Gl. (2.16) sowie die energiegewichtete Dichtematrix W

$$W_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i}^* \epsilon_i c_{\nu i} \quad (2.63)$$

auf. Es zeigt sich, daß die erste Ableitung der Energie auf HF-Niveau nur Beiträge aus Integralableitungen enthält und keine Ableitungen der MO-Koeffizienten auftreten.

Bei nicht-variationellen Ansätzen wie den Coupled-Cluster-Methoden gilt Gl. (2.60) nicht. Aber auch hier ist es möglich, mit Hilfe Lagrangescher Multiplikatoren die Ableitung $\partial c / \partial x$ (hier $\partial t / \partial x$) aus dem Gradientenausdruck zu eliminieren. Dazu wird ein Energiefunktional \tilde{E} aufgestellt, das zusätzlich zur Energie die Nebenbedingungen g_i multipliziert mit einem Lagrangeschen Multiplikator λ_i enthält:

$$\tilde{E}(x, c(x), \lambda(x)) = E(x, c(x)) + \sum_i \lambda_i(x) g_i(x, c(x)) . \quad (2.64)$$

Die Nebenbedingungen $g_i(x, c(x))$ sind hierbei die Bestimmungsgleichungen der Wellenfunktionsparameter in der Form

$$g_i(x, c(x)) = 0 . \quad (2.65)$$

In der CC-Theorie entspricht Gl. (2.65) den Amplitudengleichungen (2.40). Die Bestimmungsgleichungen für λ erhält man aus der Stationaritätsbedingung für c :

$$\left(\frac{d\tilde{E}}{d\lambda_i} \right) = 0 \quad \left(\frac{d\tilde{E}}{dc} \right) = 0 \Rightarrow \lambda . \quad (2.66)$$

Damit ergibt sich für die Ableitung des Energiefunktional nach der Störung:

$$\left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial x}\right) = \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right) + \sum_i \lambda_i \left(\frac{\partial g_i}{\partial x}\right). \quad (2.67)$$

Dieser Ausdruck enthält nicht mehr die Ableitung der Wellenfunktion nach der Störung. Jedoch muß für jeden Parameter c zusätzlich die störungsunabhängige Gl. (2.66) gelöst werden. Im Falle der CC-Theorie lautet das Energiefunktional

$$\tilde{E} = \langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle + \sum_p \lambda_p \langle \Phi_p | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (2.68)$$

$$= \langle \Psi_0 | (1 + \Lambda) e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.69)$$

mit den Amplitudengleichungen (2.40) als Nebenbedingung. Die Kurzschreibweise in Gl. (2.69) enthält den Abregungsoperator Λ [93], der analog zum Clusteroperator definiert ist:

$$\langle \Psi_0 | \Lambda = \sum_p \lambda_p \langle \Psi_p | \quad (2.70)$$

$$\Lambda = \underbrace{\sum_{i,a} \lambda_i^a \hat{a}_i^+ \hat{a}_a}_{\Lambda_1} + \frac{1}{4} \underbrace{\sum_{ij,ab} \lambda_{ij}^{ab} \hat{a}_i^+ \hat{a}_a \hat{a}_j^+ \hat{a}_b}_{\Lambda_2} + \dots \quad (2.71)$$

Für den Energiegradienten sind die Ableitungen von \hat{T} und Λ [94] aufgrund von Gl. (2.66) nicht nötig:

$$\frac{d\tilde{E}}{dx} = \langle \Psi_0 | (1 + \Lambda) e^{-\hat{T}} \frac{d\hat{H}}{dx} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.72)$$

Statt dessen muß zusätzlich das folgende lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der unbekanntenen λ -Amplituden gelöst werden:

$$0 = \langle \Psi_0 | (1 + \Lambda) \left(e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} - E_{CC} \right) | \Psi_p \rangle. \quad (2.73)$$

Die CC-Energie ist desweiteren von den MO-Koeffizienten abhängig. Da diese auf Hartree-Fock-Niveau bestimmt werden, wird das Energiefunktional wie folgt erweitert:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = & \langle \Psi_0 | (1 + \Lambda) e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \\ & + \sum_{ia} Z_{ia} f_{ai} + \sum_{pq} I_{pq} \left(\sum_{\mu\nu} c_{\mu p} S_{\mu\nu} c_{\nu q}^* - \delta_{pq} \right). \end{aligned} \quad (2.74)$$

Dabei steht Z_{ia} für den Lagrangeschen-Multiplikator, der das Brillouin-Theorem [2] als Nebenbedingung berücksichtigt. I_{pq} entspricht einer effektiven energiegewichteten Dichtematrix und dient als Multiplikator für die Orthonormalitätsbedingung der Orbitale. Differentiation des erweiterten Energiefunktionals mit Orbitalrelaxation liefert in der AO-Basis

$$\frac{dE}{dx} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\partial \langle \mu\nu | \sigma\rho \rangle}{\partial x} + \sum_{\mu\nu} I_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} \quad (2.75)$$

mit $D_{\mu\nu}$ als effektiver Einteilchendichtematrix, $\Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}$ als Zweiteilchendichtematrix und $I_{\mu\nu}$ als energiegewichteter Dichtematrix [95]. Die genauen Ausdrücke unterscheiden sich je nach CC-Näherungsverfahren (siehe z. B. Referenzen [93, 96]). Analytische Gradientenausdrücke für andere quantenchemische Verfahren wie MP2 oder CI können analog erhalten werden und sind in der Literatur zu finden [97, 98].

Analytische zweite Ableitungen können durch weiteres Differenzieren der Gradientenausdrücke [5, 91, 99, 100] ermittelt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten dritten und vierten Ableitungen nach den Kernkoordinaten werden hingegen durch numerische Ableitungen der analytischen zweiten Ableitung über die Methode der zentralen Differenzen bestimmt [101]. Die Verwendung von analytisch berechneten zweiten Ableitungen (Kraftkonstanten) zur Bestimmung der dritten und vierten Ableitungen reduziert allerdings den Rechenaufwand und erhöht vor allem die Genauigkeit im Vergleich zu rein numerisch bestimmten Ableitungen [101].

2.3 Bestimmung von Strukturparametern

Die Struktur eines Moleküls ist von großer Bedeutung für seine chemischen Eigenschaften. Eine genaue theoretische Vorhersage von Molekülgeometrien ist daher eine wichtige Aufgabe der Quantenchemie [5,102]. Berechnet werden in der Regel Gleichgewichtsgeometrien der Moleküle (r_e), welche über Minima der Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche definiert sind. Die Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche der Kernbewegung wird mit Hilfe der in Gl. (2.5) definierten Energie $E_{\text{total}}(\mathbf{R})$ beschrieben. Diese setzt sich aus der Energie $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$, welche mit Hilfe der elektronischen Schrödingergleichung (2.4) ermittelt wird und parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt, und der Kern-Kern-Wechselwirkung $V_{\text{kk}}(\mathbf{R})$ zusammen

$$E_{\text{total}}(\mathbf{R}) = E_{\text{el}}(\mathbf{R}) + V_{\text{KK}}(\mathbf{R}) . \quad (2.76)$$

Gleichgewichtsgeometrien entsprechen Minima von $E_{\text{total}}(\mathbf{R})$, die z. B. mittels eines Quasi-Newton-Verfahrens [103] bestimmt werden können. Dieses Minimierungsverfahren erfordert Gradienten, welche mit Hilfe der in Kapitel 2.2 vorgestellten Techniken ermittelt werden können. Um festzustellen, ob es sich um ein Minimum, Maximum oder einen Sattelpunkt handelt, müssen außerdem die zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten (Hesse-Matrix) betrachtet werden. Ein Minimum zeichnet sich durch ausschließlich positive Eigenwerte der Hesse-Matrix aus.

Neben den Minima der Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche sind für die Betrachtung von Reaktionsmechanismen auch Sattelpunkte interessant. Ein Sattelpunkt zwischen zwei Minima beschreibt einen Weg minimaler Energie zwischen den beiden und damit einen möglichen Übergangszustand. Ein Sattelpunkt zeichnet sich dadurch aus, daß die Hesse-Matrix in diesem Punkt einen negativen Eigenwert aufweist. In dieser Arbeit wird zur Bestimmung von Übergangszuständen die sogenannte Cerjan-Miller-Eigenvektor-Methode [104] verwendet.

2.4 Theoretische Beschreibung von Rotations-Schwingungs-Spektren

Mit Hilfe der Kernschrödingergleichung (2.5) können Translations-, Schwingungs- und Rotationsbewegungen beschrieben werden. Die Translationsbewegung eines Moleküls bzgl. seines Schwerpunktes kann ohne weiteres abgetrennt werden. Rotations- und Schwingungs-Effekte können dagegen nur näherungsweise unabhängig voneinander unter Verwendung der Modelle des starren Rotators (Kapitel 2.4.1) und des

harmonischen Oszillators (Kapitel 2.4.2) untersucht werden. Die Kopplung von Rotation und Schwingung kann anschließend, wie in Kapitel 2.4.3 erläutert, mittels störungstheoretischer Methoden berücksichtigt werden.

2.4.1 Rotation von Molekülen

In erster Näherung kann die Molekülrotation über das Modell des starrer Rotator beschrieben werden. Der zugehörige Hamiltonoperator lautet

$$\hat{H}_{\text{rot}}^{(0)} = -\frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha} \frac{\hat{J}_{\alpha}^2}{I_{\alpha}}. \quad (2.77)$$

\hat{J}_{α} ist die α -Komponente des Gesamtdrehimpuls-Operators, wobei α für die kartesischen Koordinaten im molekülfesten Koordinatensystem steht, welches zur Beschreibung der Rotation eingeführt wird. Durch die Wahl des Hauptachsensystems als Koordinatensystem wird erreicht, daß alle Außerdiagonalelemente des Trägheitstensors \mathbf{I} Null werden. Die Komponenten des Trägheitstensors sind allgemein definiert als

$$I_{\alpha\beta} = I_{\beta\alpha} = \sum_i M_i (r_i^2 \delta_{\alpha\beta} - x_{i\alpha} x_{i\beta}). \quad (2.78)$$

Hierbei bezeichnet M_i die jeweilige Masse, $x_{i1} = x_i$, $x_{i2} = y_i$ und $x_{i3} = z_i$ die dazugehörigen Koordinaten mit $r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}$. Die so erhaltenen Koordinatenachsen werden als Hauptträgheitsachsen und die zugehörigen Diagonalelemente I_{xx} , I_{yy} , I_{zz} werden als Hauptträgheitsmomente bezeichnet. Die Komponenten des Hauptträgheitstensors werden der Größe nach sortiert und mit den Indizes a, b, c versehen:

$$I_a \leq I_b \leq I_c. \quad (2.79)$$

Moleküle werden entsprechend ihrer Symmetrie klassifiziert. Lineare Moleküle besitzen nur ein nichtverschwindendes Trägheitsmoment ($I_a=0$, $I_b=I_c$), symmetrische Kreiselmoleküle haben drei Trägheitsmomente, von denen zwei gleich sind ($I_a < I_b = I_c$ oder $I_a = I_b < I_c$), und unsymmetrische Kreiselmoleküle sind durch drei unterschiedliche Trägheitsmomente gekennzeichnet ($I_a \neq I_b \neq I_c$).

Die dazugehörigen Rotationskonstanten A , B und C ergeben sich aus den Trägheitsmomenten entlang der Hauptträgheitsachsen $I_{a,b,c}$ und sind durch

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c} \quad (2.80)$$

definiert. c steht in Gl. (2.80) für die Lichtgeschwindigkeit.

Das Modell des starren Rotators ist jedoch nur eine Näherung, da es aufgrund von Zentrifugalkräften bei der Molekülrotation zu Bindungsverlängerungen kommt. Diese Effekte lassen sich mit Hilfe des Modells eines nichtstarrten Rotators beschreiben. Zum Hamiltonoperator eines starren Rotators $\hat{H}_{\text{rot}}^{(0)}$ werden dafür die Zentrifugal-terme \hat{H}_d der Form [105] :

$$\hat{H}_d = \frac{1}{4} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \hat{J}_\gamma \hat{J}_\delta + \dots \quad (2.81)$$

mit den Zentrifugaldehnungskonstanten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (vgl. Kapitel 2.4.3) addiert.

2.4.2 Schwingung von Molekülen

Nach der Abtrennung von Translation und Rotation kann die Relativbewegung der Kerne mit Hilfe interner massengewichteter Normalkoordinaten Q_r beschrieben werden.⁷ Eine Normalkoordinatenanalyse an der Gleichgewichtsgeometrie führt zur Separierung der Schwingungsfreiheitsgrade in $3N-6(5)$ Normalmoden r . Die kinetische Energie der Kerne in der Kernschrodingergleichung (2.5) läßt sich in Normalkoordinaten als

$$\hat{T}_K = \frac{1}{2} \sum_r^{3N-6(5)} \frac{\partial^2}{\partial Q_r^2} . \quad (2.82)$$

schreiben. Das Potential, in dem die Kerne sich bewegen, ist in Gl. (2.76) definiert und wird durch die Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche beschrieben. Die potentielle Energie $V_K(Q)$ einer Molekülschwingung kann als Taylorreihe um die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls entwickelt werden:

$$\begin{aligned} V_K(Q) = & \frac{1}{2} \sum_r k_r Q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_{rst} \underbrace{\left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} \right)_{\text{eq}}}_{\phi_{rst}} Q_r Q_s Q_t \\ & + \frac{1}{24} \sum_{rstu} \underbrace{\left(\frac{\partial^4 V}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t \partial Q_u} \right)_{\text{eq}}}_{\phi_{rstu}} Q_r Q_s Q_t Q_u + \dots \quad (2.83) \end{aligned}$$

⁷Die Normalkoordinaten Q_r sind durch die Linearkombination $Q_r = \sum_k c_{ki} \sqrt{m_k} \Delta x_k$ gegeben. Dabei beschreibt Δx_k die Auslenkung der Kerne aus der Gleichgewichtslage und m_k die jeweilige reduzierte Masse.

Der erste Term dieser Taylorentwicklung stellt ein harmonisches Potential dar. Die weiteren Glieder beschreiben anharmonische Schwingungseffekte über kubische, quartische, ... Beiträge zum Potential. Die einfachste Näherung zur Beschreibung von Molekülschwingungen ist das Modell des harmonischen Oszillators. Der harmonische Hamiltonoperator kann mit Hilfe der Normalkoordinaten als Summe separierter Oszillatoren beschrieben werden:

$$\hat{H}_{\text{vib}}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_r^{3N-6(5)} \frac{\partial^2}{\partial Q_r^2} + \frac{1}{2} \sum_r^{3N-6(5)} k_r Q_r^2 . \quad (2.84)$$

Die harmonische Kraftkonstante k_r ist hier als zweite Ableitung des Potentials nach den Normalkoordinaten⁸ gegeben und damit ein Element der Hessematrix. Die Energieeigenwerte einer Normalschwingung entsprechen denen eines harmonischen Oszillators und hängen von der Schwingungsquantenzahl v_r ab:

$$E_{v_r} = \hbar\omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) . \quad (2.85)$$

Die gesuchten harmonischen Schwingungsfrequenzen ω_i werden über die Diagonalisierung der massengewichteten Hessematrix aus der Wurzel der erhaltenen Eigenwerte berechnet.

Die Intensitäten der harmonischen Schwingungsfrequenzen sind proportional zum Quadrat des Erwartungswertes des elektrischen Übergangsdipols der beiden Schwingungszustände f und i

$$I \sim \left| \underbrace{\langle \Psi_f(Q) | \hat{\boldsymbol{\mu}}(Q) | \Psi_i(Q) \rangle}_{\boldsymbol{\mu}_{fi}(Q)} \right|^2 \quad (2.86)$$

der abkürzend mit $\boldsymbol{\mu}_{fi}(Q)$ bezeichnet wird. Aus einer Entwicklung des Übergangsdipols in eine Potenzreihe um die Gleichgewichtsposition, bei der höhere Glieder vernachlässigt werden, ergibt sich:

$$\boldsymbol{\mu}_{fi}(Q) = \sum_j \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}(Q)}{\partial Q_j} \right)_{eq} \langle \Psi_f(Q) | Q_j | \Psi_i(Q) \rangle . \quad (2.87)$$

Die Intensität einer Schwingungsfrequenz ist demnach proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmomentes bei einer Normalschwingung. Das Dipolmoment kann über die Ableitung der Energie nach den Komponenten eines externen elektrischen Feldes ϵ_i bestimmt werden. Zur Berechnung von Intensitäten harmonischer

⁸(vgl. Tabelle 2.3)

Schwingungsfrequenzen werden nach Gl. (2.87) die Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten und dem elektrischen Feld benötigt, was einer zweiten Ableitung entspricht. Diese kann innerhalb einer harmonischen Kraftfeldberechnung ohne großen zusätzlichen Rechenaufwand bestimmt werden.

Anharmonische Beiträge zur Schwingung können durch höhere Glieder der Taylorentwicklung $V_K(Q)$ aus Gl. (2.83) mit Hilfe von kubischen, quartischen, ... Kraftkonstanten beschrieben werden. Diese ergeben wie in Tabelle 2.3 angegeben aus dritten-, vierten, ... Ableitungen nach den Kernkoordinaten. Kubische und quartische Kraftkonstanten fließen in die Anharmonizitätskonstanten x_{rs} ein, deren explizite Ausdrücke in Ref. [105] zu finden sind. Anharmonizitätskonstanten dienen zur Bestimmung von Fundamentalfrequenzen ν_r sowie Oberton- und Kombinationschwingungen. Unter Berücksichtigung von anharmonischen Effekten mit Hilfe der Störungstheorie 2. Ordnung ergibt sich z. B. für die Fundamentalfrequenzen [106]:

$$\nu_r = \omega_r + \frac{2}{\hbar}x_{rr} + \frac{1}{2\hbar} \sum_{s \neq r} x_{rs} + \dots \quad (2.88)$$

2.4.3 Kopplung von Rotation und Schwingung

Eine Separation von Rotations- und Schwingungsbewegungen ist nicht exakt möglich. Der Hamiltonoperator zur Beschreibung eines zugleich rotierenden und schwingenden Moleküls läßt sich als

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{rotvib}} = & \hat{H}_{\text{vib}}^{(0)} + \underbrace{\frac{1}{6} \sum_{rst} \phi_{rst} Q_r Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_{rstu} \phi_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u + \dots + U}_{\text{anharm. Potentiale}} \\ & + \underbrace{\sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} \mu_{\alpha\beta} \left(\hat{J}_\alpha - \pi_\alpha \right) \left(\hat{J}_\beta - \pi_\beta \right)}_{\hat{H}_{\text{rot}}^{(0)} + \text{Kopplungsterme}} . \end{aligned} \quad (2.89)$$

schreiben [105, 107]. α und β symbolisieren dabei die x , y , z -Koordinaten im molekulfesten Koordinatensystem und r , s , t , u repräsentieren die Schwingungsmoden des Systems in Normalkoordinaten Q .

$\hat{H}_{\text{vib}}^{(0)}$ ist der harmonische Hamiltonoperator aus Gl. (2.84). Anharmonische Beiträge zur Schwingung werden durch Terme höherer Ordnung der Potentialentwicklung aus Gl. (2.83) berücksichtigt. Durch Ausmultiplizieren des letzten Terms erhält man sowohl $\hat{H}_{\text{rot}}^{(0)}$ aus Gl. (2.77) als auch Beiträge, die die zentrifugale Ausdehnung beschreiben, und Kopplungsterme von Rotation und Schwingung. Die darin auftretenden Größen sind zum einen die Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}$ der Matrix μ , welche hier als

die Inverse des in Normalkoordinaten formulierten Trägheitstensors \mathbf{I}' definiert ist.⁹ Die Elemente $\mu_{\alpha\beta}$ lassen sich in eine Taylorreihe um die Gleichgewichtsgeometrie entwickeln

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{\text{eq}} + \sum_r \mu_{\alpha\alpha}^{\text{eq}} a_r^{(\alpha\beta)} \mu_{\beta\beta}^{\text{eq}} Q_r + \dots, \quad (2.90)$$

wobei die Koeffizienten $a_r^{(\alpha\beta)}$ als Ableitung der Elemente des Trägheitstensors nach den Normalkoordinaten definiert sind:

$$a_r^{(\alpha\beta)} = \left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_r} \right)_{\text{eq}}. \quad (2.91)$$

Mit Gl. (2.90) kann der Hamiltonoperator des starren Rotators aus Gl. (2.77) in $\hat{H}_{\text{rot}}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^{\text{eq}} \hat{J}_{\alpha}^2$ umgeschrieben werden. Höhere Terme der Taylorentwicklung von $\mu_{\alpha\beta}$ treten im Falle des nichtstarrten Rotators auf und berücksichtigen Effekte wie die Zentrifugalaufweitung aus Gl. (2.81). In Gl. (2.89) ist U ein zusätzlicher kleiner massenabhängiger Beitrag zur potentiellen Energie, der ebenfalls über Diagonalelemente von μ definiert ist: $U = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}$. Zum anderen wird in Gl. (2.89) der Schwingungsdrehimpulsoperator π_{α} eingeführt:

$$\pi_{\alpha} = \sum_{r,s} \xi_{r,s}^{\alpha} Q_r \hat{P}_s. \quad (2.92)$$

π_{α} beschreibt die Corioliskopplung zwischen den Normalmoden Q_r und Q_s bei Rotation um die α -Achse. Die Definition der auftretenden Corioliskopplungskonstante $\xi_{r,s}^{\alpha}$ ist z. B. in Referenz [107] zu finden.

Rotations-Schwingungs-Parameter können störungstheoretisch berechnet werden. Die störungstheoretische Ordnung der Terme des Hamiltonoperator (2.89) wird dabei durch zwei Störparameter (m, n) festgelegt. Die Ordnung n eines Beitrages bestimmt sich dabei aus der Potenz des auftretenden Drehimpulsoperators \hat{J}_{α} . Die Ordnung m resultiert aus der Summe der Potenzen für $\frac{\partial}{\partial Q_r}$ und Q_r im entsprechenden Term im Hamiltonoperator. Der Hamiltonoperator einer harmonischen Schwingung nach Gl. (2.84) entspricht z. B. in dieser Klassifizierung \hat{H}_{20} , da sowohl die kinetische Energie als auch das harmonische Potential einem Beitrag zweiter Ordnung in m entsprechen. Der Hamiltonoperator des starren Rotators (2.77) wird entsprechend als \hat{H}_{02} bezeichnet. Der vollständige Hamiltonoperator, wie er in Gl. (2.89) gegeben ist, kann als Summe der jeweiligen Beiträge n -ter und m -ter Ordnung

$$\hat{H}_{\text{rotvib}} = \sum_{m,n} \hat{H}_{mn} \quad (2.93)$$

⁹Die genaue Definition von \mathbf{I}' findet sich in Ref. [108].

dargestellt werden. Analog dazu können in der Literatur zu findende Ausdrücke für spektroskopische Termenergien [109] störungstheoretisch klassifiziert werden. Als Beispiel wird hier der empirische Energieausdruck für eine zweiatomiges Molekül

$$E_{\text{rotvib}} = \sum_r \hbar\omega_r \left(v_r + \frac{1}{2}\right) - \sum_{r \geq s} \hbar\omega_r x_{rs} \left(v_r + \frac{1}{2}\right) \left(v_s + \frac{1}{2}\right) + \dots \\ + B_v J(J+1) - D_v (J(J+1))^2 + H_v (J(J+1))^3 - \dots \quad (2.94)$$

betrachtet. Die Energie setzt sich aus einer Summe von Schwingungsbeiträgen und Rotationsbeiträgen, die abhängig vom jeweiligen Schwingungszustand des Moleküls sind, zusammen. Für die zu berechnenden Rotations-Schwingungs-Parameter werden die Ordnungen n und m der Terme bestimmt, in denen sie im Energieausdruck (2.94) auftreten. Bis zu dieser Ordnung werden in der störungstheoretischen Entwicklung von \hat{H}_{rotvib} alle Beiträge berücksichtigt. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß bei der störungstheoretischen Auswertung der Schrödingergleichung, z. B. über eine sogenannte Kontakttransformation [107] des Hamiltonoperators, die Energieeigenwerte bis hin zur m -ten Ordnung bzgl. der Entwicklung der Schwingungsbeiträge und n -ten Ordnung bzgl. des Drehimpulsoperators erhalten werden. Die aus der störungstheoretischen Behandlung resultierenden benötigten Ableitungen zur Bestimmung des jeweiligen gesuchten Rotation-Schwingungs-Parameters sind in Tabelle 2.4 zusammengefaßt. Die Rotationsparameter und ihre Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl v werden im folgenden etwas genauer erläutert.

Schwingungskorrekturen für Rotationskonstanten: In den Beiträgen der Rotationsenergie (2.94) ist die auftretende Rotationskonstante B mit der Schwingungsquantenzahl v als Index versehen, welcher deren Abhängigkeit vom betrachteten Schwingungszustand angibt. Diese Abhängigkeit der Rotationskonstanten vom Schwingungszustand v kann über folgende Entwicklung beschrieben werden:

$$B_v = B_e - \sum_r \alpha_r^B \left(v_r + \frac{1}{2}\right) + \sum_{r \geq s} \gamma_{rs}^B \left(v_r + \frac{1}{2}\right) \left(v_s + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (2.95)$$

B_e ist der Gleichgewichtswert der Rotationskonstante aus Gl. (2.80). Die Größen α_r^B und γ_{rs}^B symbolisieren die Rotations-Schwingungs-Konstanten erster und zweiter Ordnung. Meist wird nur der lineare Beitrag α_r^B berücksichtigt, da die γ_{rs}^B -Beiträge zu B_v typischerweise eine Größenordnung kleiner sind und selten experimentell bestimmt werden können. Experimentell sind die Konstanten α_r^B z. B. über Rotationskonstanten verschiedener Schwingungszustände aus hochaufgelösten IR- und Raman-Spektren zugänglich. Das Auftreten von Coriolis- und Fermiresonanzen erschwert jedoch ihre Bestimmung [110,111]. Aufgrund der auftretenden Summe über

r in Gl. (2.95) müssen zudem alle α_r^B eines Moleküls bekannt sein. Ein vollständiger Satz von experimentell ermittelten Rotations-Schwingungs-Konstanten α_r^B ist nur für wenige, meist zwei oder dreiatomige Moleküle bekannt.

Quantenchemisch berechnete Rotations-Schwingungs-Konstanten α_r^B sind daher hilfreich und können zur Bestimmung von B_e aus experimentellen Rotationskonstanten genutzt werden (vgl. Kapitel 2.5). Die Berechnung wird mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens der Störungstheorie in 2. Ordnung ausgehend von Gl. (2.89) durchgeführt und liefert [105]:

$$\alpha_r^B = -\frac{2B_e^2}{\omega_r} \left(\sum_{\xi} \frac{3 \left(\alpha_r^{(b\xi)} \right)^2}{4I_{\xi}} + \sum_s \left(\zeta_{r,s}^{(b)} \right)^2 \frac{(3\omega_r^2 + \omega_s^2)}{\omega_r^2 - \omega_s^2} + \pi \sqrt{\frac{c}{h}} \sum_s \phi_{rrs} a_s^{(bb)} \left(\frac{\omega_r}{\omega_s^{3/2}} \right) \right). \quad (2.96)$$

Dabei symbolisiert I_{ξ} die ξ -te Komponente des Trägheitstensors im Hauptachsensystem. $a_r^{(\alpha\beta)}$ und $\zeta_{r,s}^{(b)}$ sind Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten aus den Gln. (2.91) und (2.92). Die physikalische Interpretation der drei Terme ist in Ref. [106] zu finden. Der erste Beitrag resultiert aus der Tatsache, daß der Mittelwert des reziproken Trägheitsmomentes $1/I$ selbst unter der Annahme einer harmonischen Schwingung nicht dem Gleichgewichtswert $1/I_e$ entspricht. Der zweite Term beschreibt die Effekte der Corioliswechselwirkung zwischen den verschiedenen Normalmoden. Beide können mit Hilfe des harmonischen Kraftfeldes bestimmt werden. Der dritte Term erfordert kubische Kraftkonstanten und beschreibt die Auswirkungen des anharmonischen Schwingungsbeitrages zum Erwartungswert von Q_r .

Zentrifugaldehnungskonstanten: Der zweite und dritte Term in Gl. (2.94) beschreibt die sogenannte Zentrifugalaufweitung. Die auftretenden Zentrifugaldehnungskonstanten quartischer und sextischer Ordnung D_v und H_v sind analog zu den Rotationskonstanten vom Schwingungszustand des Systems abhängig. Dieser Effekt ist jedoch vernachlässigbar klein. Zentrifugaldehnungskonstanten höherer Ordnung werden oft ebenfalls vernachlässigt. D ist hier definiert über Elemente des Zentrifugaldehnungstensors τ aus Gl. (2.81). Die Zentrifugaldehnungskonstanten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ eines Schwingungsniveaus hängen von Geometrie, Atommassen und Kraftkonstanten des Moleküls ab. Sie können mit Hilfe von Störungstheorie 2. Ordnung aus den Termen des \hat{H}_{rotvib} erhalten werden, die proportional zu J^4 sind (Ordnung $n=0$ und $m=4$).

Die Bestimmungsgleichung lautet [105]:

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_r \frac{a_r^{(\alpha\beta)} a_r^{(\gamma\delta)}}{k_r I_\alpha I_\beta I_\gamma I_\delta}. \quad (2.97)$$

Die ermittelten Ausdrücke wurden von Kivelson, Wilson [112] und Watson [113, 114] vereinfacht. Für die Zentrifugaldehnungskonstanten nach Watson gibt es fünf unabhängige Parameter aus Kombinationen von τ [115]. Dabei unterscheidet man zwei verschiedene Möglichkeiten. Bei stark asymmetrischen Molekülen wird eine sogenannte A-Reduktion [115] verwendet mit den Zentrifugaldehnungskonstanten $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_j, \delta_K$. Bei Molekülen nahe dem symmetrischen Grenzfall kommt die S-Reduktion [114] zum Einsatz, deren fünf Zentrifugaldehnungskonstanten mit $D_J, D_{JK}, D_K, d_1, d_2$ bezeichnet werden.

2.5 Vergleich berechneter Strukturparameter mit dem Experiment

Die über die Minima der Potentialhyperfläche definierten r_e -Geometrien (vgl. Kapitel 2.3) entsprechen hypothetischen starren Strukturen von Molekülen. Selbst am absoluten Temperaturnullpunkt weisen alle Moleküle eine nicht verschwindende Nullpunktsschwingungsenergie auf. Im Experiment können deshalb niemals starre Moleküle beobachtet werden. Gleichgewichtsgeometrien sind daher nicht unmittelbar mit einer Observablen verknüpft. Aus experimentellen Daten gewonnene Strukturangaben beinhalten Mittelungen über Schwingungseffekte, deren Ausmaß von den verwendeten experimentellen Methoden bzw. den angewendeten Auswertungsverfahren abhängen.

Es existieren eine Reihe von verschiedenen Geometrien bzw. Abstandsdefinitionen [116]. So entsprechen r_g -Abstände¹⁰ z. B. den mittleren Bindungslängen bei einer gegebenen Temperatur. Die Mittelung erfolgt hier über alle bei dieser Temperatur besetzten Rotations-Schwingungs-Zustände. r_g -Bindungslängen können z. B. aus Elektronenbeugungsdaten abgeleitet werden. Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten liefern hingegen in der Regel r_α -Geometrien.¹¹ Im Gegensatz zu r_g -Abständen wird für r_α -Strukturparameter über die verschiedenen Atompositionen des Moleküls bei einer gegebenen Temperatur gemittelt und anschließend die Abstände zwischen den Atomen bestimmt.

¹⁰(g von *centre of gravity*)

¹¹Da es sich bei Röntgenbeugungsexperimenten um Untersuchungen am Festkörper handelt, werden auch Umgebungseffekte der untersuchten Moleküle mit berücksichtigt.

r_z -Strukturparameter entsprechen ebenfalls Abständen zwischen gemittelten Atompositionen analog zu r_α , allerdings bezogen auf den Schwingungsgrundzustand. Daher werden r_z -Abstände auch als r_α^0 bezeichnet. r_z -Geometrien können z. B. aus spektroskopisch ermittelten Rotationskonstanten bestimmt werden [116].¹²

In der Literatur werden weitere Definitionen von Molekülstrukturen verwendet, die sich ausschließlich aus der Analyse des Datenmaterials ergeben und Nullpunktschwingungseffekte ignorieren bzw. versuchen, durch geschickte Wahl des Auswertungsverfahrens zu minimieren. Bei der Auswertung von Rotations-Schwingungsspektren werden häufig sogenannte r_0 - und r_s -Strukturen angegeben. Für r_0 -Geometrien wird ein hypothetisch starres Modell an die experimentell bestimmte Rotationskonstanten bzw. Hauptträgheitsmomente eines Moleküls im Schwingungsgrundzustand anpaßt. Damit entsprechen r_0 -Abstände keiner beobachtbaren geometrischen Struktur. Bei Substitutionsstrukturen r_s wird versucht, über das Auswertungsverfahren Schwingungseffekte [118,119] zu minimieren. Mit Hilfe der Hauptträgheitsmomente des Orginalmoleküls und seines einfachsubstituierten Isotopomers sind die Koordinaten des jeweiligen substituierten Atoms zugänglich. Wie bei r_0 werden dabei Mikrowellenspektroskopiedaten von isotopomeren Moleküle verwendet.

Alle diese experimentellen Strukturangaben sind nicht direkt vergleichbar mit den hier quantenchemisch berechneten r_e -Gleichgewichtsgeometrien. Um einen rigorosen Vergleich von Experiment und Theorie zu ermöglichen, müssen Schwingungseffekte entweder in die Berechnung von Bindungslängen einbezogen werden oder diese aus experimentellen Ergebnissen vor dem Vergleich eliminiert werden.

2.5.1 Strukturbestimmung aus Rotationskonstanten

Die Eliminierung von Schwingungseffekten aus experimentell ermittelten Rotationskonstanten zur Bestimmung von r_e -Geometrien ist eine etablierten Methode [116,120]. Rotationskonstanten des Grundzustandes B_0 können sehr genau z. B. mit Hilfe von Mikrowellenspektroskopie bestimmt werden. Über die Rotations-Schwingungs-Parameter α_r^B sind dann die Gleichgewichtsrotationskonstanten B_e nach Gl. (2.95) in zweiter Ordnung über

$$B_e = B_0 - \frac{1}{2} \sum_r \alpha_r^B \quad (2.98)$$

zugänglich. B_e ist nach Gl. (2.80) mit einem Hauptträgheitsmoment verknüpft und liefert die interessierende Gleichgewichtsstrukturinformation über Gl. (2.78). Die

¹²Dabei werden nach harmonischen Schwingungskorrekturen [117] aus mehreren Rotationskonstanten (auch aus Messungen von Isotopomeren und angeregten Zuständen) Trägheitsmomente für die gemittelten Kernpositionen im Grundzustand bestimmt.

r_e -Geometrie kann somit aus den nach Gl. (2.98) bestimmten Gleichgewichtsrotationskonstanten mittels der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt werden. Allerdings erhält man durch die Untersuchung eines bestimmten Isotopomers für ein Molekül maximal drei unabhängige Hauptträgheitsmomente und damit nur drei Rotationskonstanten A_0 , B_0 und C_0 (vgl. Kapitel 2.4.1). Daher werden in der Regel Rotationskonstanten verschiedener Isotopomere eines Moleküls zur Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur verwendet. Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben ist ein vollständiger Satz von experimentellen Rotations-Schwingungs-Parametern α_r^B experimentell schwer zugänglich. Die Berechnung von α_r^B ist dagegen relativ einfach. Daher wird häufig auf sogenannte „empirische Geometrien“ zurückgegriffen [110, 121–124], bei denen experimentelle Rotationskonstanten des Schwingungsgrundzustandes B_0 mit berechneten Rotations-Schwingungs-Konstanten α_r^B aus Gl. (2.96) über Gl. (2.98) zu B_e kombiniert werden. Die sich aus diesen Gleichgewichtsrotationskonstanten ergebenden empirischen r_e -Strukturen werden in Kapitel 4 als Referenzwerte für die dort berechneten Bindungslängen verwendet.

2.5.2 Schwingungskorrekturen von Gleichgewichtsgeometrien

Eine zweite Möglichkeit, die Unterschiede zwischen berechneten r_e -Geometrien und experimentellen Strukturangaben auszugleichen, eröffnen quantenchemische Strukturberechnungen, in denen Schwingungseffekte berücksichtigt werden. Die dazu benötigten Schwingungskorrekturen können für beliebige Moleküleigenschaften f über eine Taylorentwicklung um die Gleichgewichtsgeometrie bestimmt werden:

$$\langle f \rangle = f_e + \sum_r \left(\frac{\partial f}{\partial Q_r} \right)_{\text{eq}} \langle Q_r \rangle + \frac{1}{2} \sum_{r,s} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Q_r \partial Q_s} \right)_{\text{eq}} \langle Q_r Q_s \rangle + \dots \quad (2.99)$$

Die Entwicklung wird in Normalkoordinaten Q formuliert und in der Regel nach dem zweiten Glied der Reihe abgebrochen. Für schwingungsgemittelte Bindungsabstände ergeben sich aus Gl. (2.99) [125]:

$$r_g = r_e + \sum_s \gamma_s \langle Q_s \rangle + \frac{1}{2} \sum_{s,t} \gamma_{st} \langle Q_s Q_t \rangle \quad (2.100)$$

$$r_z = r_e + \sum_s \gamma_s \langle Q_s \rangle . \quad (2.101)$$

Die dazu benötigten schwingungsgemittelten Erwartungswerte der Auslenkung der Normalkoordinate $\langle Q_r \rangle$ und $\langle Q_r Q_s \rangle$ werden im Rahmen einer Störungsentwicklung

bestimmt. Unter Verwendung des in Gl. (2.84) definierten Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{vib}}^{(0)}$ erhält man innerhalb der harmonischen Näherung:

$$\langle Q_r \rangle = 0 \quad (2.102)$$

$$\langle Q_r Q_s \rangle = \frac{\hbar}{4\omega_r} \delta_{rs} . \quad (2.103)$$

Zusammen mit dem Störoperator $\hat{H}'_{\text{vib}} = \frac{1}{6} \sum_{rst} \phi_{rst} Q_r Q_s Q_t$ aus Gl. (2.83) ergibt sich in erster Ordnung für $\langle Q_r \rangle$:

$$\langle Q_r \rangle = -\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_r^3}} \sum_s \phi_{rss} , \quad (2.104)$$

während $\langle Q_r Q_s \rangle$ unverändert bleibt. Für die Bestimmung von $\langle Q_r \rangle$ und $\langle Q_r Q_s \rangle$ werden demnach die harmonische Eigenfrequenzen ω_r und die kubische Kraftkonstanten ϕ_{rss} benötigt. Kubische Kraftkonstanten treten als Koeffizienten der Taylorentwicklung des Potentials der Kernbewegung $V_K(Q)$ in Gl. (2.83) auf und können als dritte Ableitung nach den Kernpositionen des Moleküls (ϕ_{rss}) bestimmt werden. Zusätzlich müssen die ersten und zweiten Ableitungen der Geometrie nach den Normalkoordinaten ermittelt werden, welche hier kurz mit γ_s und γ_{st} bezeichnet werden. Diese können ohne weiteres numerisch berechnet werden. Durch das Einbeziehen von Nullpunktsschwingungseffekten in die Berechnung von Strukturparametern können diese direkt mit den experimentellen r_g - und r_z -Werten verglichen werden.

Es zeigt sich, daß ein adäquater Vergleich von Experiment und Theorie die Bestimmung anharmonischer Kraftfelder erfordert (siehe Tabelle 2.3 und 2.4).

Tabelle 2.3: Übersicht der benötigten Kraftkonstanten zur Bestimmung von Struktur- und Rotations-Schwingungs-Parametern

Ableitungen	Verwendung in Berechnung von
harmonische Kraftkonstante $k_r = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_r \partial Q_r} \right)$	harmonische Schwingungsfrequenzen ω_r
kubische Kraftkonstante $\phi_{rst} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} \right)$	Schwingungskorrekturen von z. B. schwingungsgemittelten Geometrien r_g, r_α, r_z oder Rotations-Schwingungs-Konstanten α_r^B
quartische Kraftkonstante $\phi_{rstu} = \left(\frac{\partial^4 V}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t \partial Q_u} \right)$	anharmonische Korrekturen zu harmonischen Schwingungsfrequenzen

Tabelle 2.4: Übersicht der benötigten Ableitungen zur Bestimmung von Rotations-Schwingungs-Parametern

Spektroskopische Parameter	Ableitungen	Ref.	Verwendung bei der Berechnung von
Rotations-Schwingungs-Konstante α_r^B	$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_r \partial Q_r}\right), \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_r \partial Q_r \partial Q_s}\right)$	Gl. (2.96)	Schwingungskorrekturen von Rotationskonstanten
Anharmonizitätskonstante x_{rs}	$\left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t}\right), \left(\frac{\partial^4 V}{\partial Q_r \partial Q_r \partial Q_s \partial Q_s}\right)$	[105]	Fundamentalfrequenzen ν
Zentrifugaldehnungskonstante $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$	$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_r \partial Q_s}\right)$	Gl. (2.97)	Zentrifugaldehnungskonstanten D
Gleichgewichtsrotationskonstanten aus Exp. A_e, B_e, C_e	$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_r \partial Q_r}\right), \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_r \partial Q_r \partial Q_s}\right)$	Gl. (2.98)	empirischen Gleichgewichtsgeometrien mit Hilfe von α_r^B
Rotationskonstanten des Schwingungsgrundzustandes A_0, B_0, C_0	$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_r \partial Q_r}\right), \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_r \partial Q_r \partial Q_s}\right)$	Gl. (2.95)	
harmonische Schwingungsfrequenzen ω_r	$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_r \partial Q_r}\right)$	[50]	
Fundamentalfrequenzen ν_r	$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_r \partial Q_r}\right), \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t}\right), \left(\frac{\partial^4 V}{\partial Q_r \partial Q_r \partial Q_s \partial Q_s}\right)$	Gl. (2.88)	

Kapitel 3

Spin-adaptierte Coupled-Cluster-Theorie für offenschalige Systeme

3.1 Theoretische Grundlagen zur Beschreibung offenschaliger Systeme

Zu einer vollständigen Beschreibung eines Elektrons gehört dessen Eigendrehimpuls, der Spin. Innerhalb der Quantenmechanik wird der Spin mit Hilfe des Spinoperators \hat{s} beschrieben, welcher auf die Spinfunktionen $\chi(\sigma)$ der Spinorbitale aus Gl. (2.7) wirkt. Es handelt sich beim Spin um eine Vektorgröße bestehend aus drei Komponenten:

$$\hat{s} = \begin{pmatrix} \hat{s}_x \\ \hat{s}_y \\ \hat{s}_z \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Das Quadrat des Spinoperators

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 \quad (3.2)$$

kommutiert mit allen seinen Komponenten

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_i] = 0 \text{ mit } i = x, y, z. \quad (3.3)$$

Die Komponenten \hat{s}_i kommutieren jedoch nicht untereinander:

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hat{s}_z, [\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hat{s}_y, [\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hat{s}_x. \quad (3.4)$$

Die Spinfunktion eines Teilchens ist daher gleichzeitig nur Eigenfunktion zu \hat{s}^2 und einer Komponente des \hat{s} -Vektors, hier nach Konvention zu \hat{s}_z :

$$\hat{s}^2|\chi(\sigma)\rangle = s(s+1)|\chi(\sigma)\rangle \quad (3.5)$$

$$\hat{s}_z|\chi(\sigma)\rangle = m_s|\chi(\sigma)\rangle . \quad (3.6)$$

Die zwei möglichen Spin-Zustände eines Elektrons werden über die Spinquantenzahl $s=\frac{1}{2}$ und die magnetische Spinquantenzahl m_s charakterisiert. Letztere kann die Werte $-s, \dots, +s$ annehmen. Die zwei möglichen Spin-Zustände eines Elektrons werden mit Hilfe unterschiedlicher Schreibweisen symbolisiert z. B.:

$$|\chi(\sigma)\rangle = \begin{cases} |s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle; & |\alpha\rangle; & |\uparrow\rangle \\ |s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle; & |\beta\rangle; & |\downarrow\rangle . \end{cases} \quad (3.7)$$

Bei der Beschreibung von Spinorbitalen nach Gl. (2.7) wird abkürzend der α -Spinfall $|i\rangle$ vom β -Spinfall $|\bar{i}\rangle$ durch einen Überstrich unterschieden. Die Spinfunktionen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ besitzen nach den Gln. (3.5)-(3.6) die folgenden Eigenwerte zu \hat{s}^2 und \hat{s}_z :

$$\hat{s}^2|\alpha\rangle = \frac{3}{4}|\alpha\rangle \quad \text{und} \quad \hat{s}^2|\beta\rangle = \frac{3}{4}|\beta\rangle \quad (3.8)$$

$$\hat{s}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad \text{und} \quad \hat{s}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle \quad (3.9)$$

und sind keine Eigenfunktionen zu \hat{s}_y und \hat{s}_x :

$$\hat{s}_x|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\beta\rangle \quad \text{und} \quad \hat{s}_x|\beta\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad (3.10)$$

$$\hat{s}_y|\alpha\rangle = \frac{i}{2}|\beta\rangle \quad \text{und} \quad \hat{s}_y|\beta\rangle = -\frac{i}{2}|\alpha\rangle . \quad (3.11)$$

Statt \hat{s}_y und \hat{s}_x werden in der Regel die nicht-hermiteschen Leiteroperatoren \hat{s}_- und \hat{s}_+ eingeführt:

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y \quad \text{und} \quad \hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y . \quad (3.12)$$

Deren Wirkung auf die Spinfunktionen ist:

$$\hat{s}_+|\alpha\rangle = 0 \quad \text{und} \quad \hat{s}_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle \quad (3.13)$$

$$\hat{s}_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle \quad \text{und} \quad \hat{s}_-|\beta\rangle = 0 . \quad (3.14)$$

Verwendet man Leiteroperatoren, kann der Ausdruck für \hat{s}^2 aus Gl. (3.2) umgeschrieben werden zu:

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_-\hat{s}_+ + \hat{s}_z^2 + \hat{s}_z . \quad (3.15)$$

In Mehrelektronensystemen werden die Spinoperatoren der einzelnen Elektronen $\hat{s}(j)$ zu einem Mehrelektronenoperator \hat{S} aufsummiert:

$$\hat{S} = \sum_j \hat{s}(j) . \quad (3.16)$$

Dies gilt jedoch nur für Eielektronenoperatoren wie \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z , \hat{S}_+ und \hat{S}_- . Für \hat{S}^2 ist eine analoge Darstellung nicht möglich, da es sich bei diesem um einen Zweielektronenoperator handelt. \hat{S}^2 ist daher über

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (3.17)$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z \quad (3.18)$$

definiert. Zur Charakterisierung eines offenschaligen Systems wird in der Regel dessen Multiplizität, definiert als $2S + 1$, angegeben. Somit handelt es sich bei einem Dublett um ein offenschaliges Molekül mit einem Gesamtspin $S = 1/2$ und einer Multiplizität von 2.

Die zugehörigen magnetischen Spinquantenzahlen $M_s = -S, \dots, +S$ zeigen an, ob es sich um ein *high-spin* oder um ein *low-spin* System handelt. Man unterscheidet z. B. bei Molekülen mit zwei ungepaarten Elektronen im Triplett-Zustand ($S=1$) den *high-spin* Fall mit $M_s=\pm 1$ und den *low-spin* Fall mit $M_s=0$.

3.2 Probleme bei der Beschreibung offenschaliger Systeme im Rahmen der CC-Theorie

Die exakte CC-Wellenfunktion¹ Ψ_{CC} ist zugleich Eigenfunktion zum nichtrelativistischen Hamiltonoperator \hat{H} und den Spinoperatoren \hat{S}^2 und \hat{S}_z , da die Kommutatorbeziehungen

$$[\hat{H}, \hat{S}^2] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{S}_z] = 0, \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad (3.19)$$

gelten. Ob eine genäherte CC-Wellenfunktion Spineigenfunktion ist, hängt sowohl von der verwendeten Referenzfunktion als auch vom eingesetzten Clusteroperator ab.

Für geschlossenschalige Systeme wird üblicherweise eine *Restricted-Hartree-Fock*-Wellenfunktion (RHF) als Referenz verwendet, deren doppelt besetzte Ortsorbitale eine Symmetrie bezüglich des α - und β -Spinzustandes besitzen (vgl. Abb. 3.2).

¹D.h. in Gl. (2.31) wird der Clusteroperator nicht abgebrochen. Damit entspricht die CC-Wellenfunktion dem FCI-Ergebnis aus Kapitel 2.1.3.

Die sich daraus ergebenden Amplitudenbeziehungen² reduzieren den Rechenaufwand und erlauben eine explizite Spinadaptierung [20]. RHF-Determinanten sind Spineigenfunktionen. Da die Kommutatorrelation $[\hat{S}^2, e^{\hat{T}}] = 0$ auch bei einer abgebrochenen Entwicklung des Clusteroperators gilt, sind genäherte CC-Wellenfunktionen für geschlossenschalige Systeme ebenfalls Eigenfunktionen zu \hat{S}^2 .

Bei offenschaligen Systemen unterscheidet man aufgrund der M_s -Werte zwischen *high-spin* und *low-spin* Zuständen. Wie in Abb. 3.1 angegeben wird die Referenzdeterminante Ψ_0 des *high-spin* Triplett-Zustandes ($S = 1$, $M_s = \pm 1$) im folgenden abkürzend als $|0\rangle$ bezeichnet. Ein *low-spin* Triplett-Zustand ($S = 1$, $M_s = 0$) kann aufgrund der zwei möglichen Anordnungen der ungepaarten Elektronen nur mit Hilfe von zwei Referenzdeterminanten beschrieben werden (vgl. Abb. 3.1), welche im folgenden mit $|1\rangle$ und $|2\rangle$ bezeichnet werden. Einfach besetzte Ortsorbitale der Referenz werden mittels ϕ_t , ϕ_s , ... gekennzeichnet.

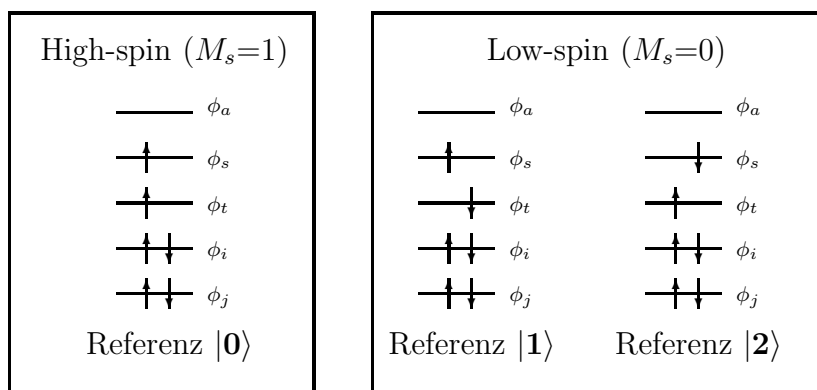


Abbildung 3.1: Molekülorbitalschema für unterschiedliche M_s -Spinzustände eines Triplett-Zustandes ($S = 1$)

Als Referenzdeterminanten für offenschalige Systeme können z. B. *Restricted-Open-Shell*-Hartree-Fock-Funktionen (ROHF) [126] verwendet werden. Wie in Abb. 3.2 angedeutet, werden in diesem Fall die Elektronen mit α - und β -Spin durch gleiche Ortsorbitale beschrieben. Die Ortsorbitale können dabei unbesetzt, einfach- oder zweifachbesetzt sein. ROHF-Determinanten sind außerdem Spineigenfunktionen. Eine genäherte CC-Wellenfunktion, aufgebaut aus einer ROHF-Referenzfunktion, ist jedoch keine Eigenfunktion zu \hat{S}^2 , da $[\hat{S}^2, e^{\hat{T}}] \neq 0$ gilt [16]. Es tritt somit Spinkontamination³ auf [19].

Eine häufig gewählte Alternative stellt die *Unrestricted*-Hartree-Fock-Referenzdeterminante (UHF) [127] dar, die Elektronen in unterschiedlichen Spin-Zuständen mit

²z. B. $t_i^a = t_{\bar{i}}^{\bar{a}}$, $t_{ij}^{ab} = t_{ij}^{a\bar{b}} - t_{ij}^{b\bar{a}}$, $t_{ij}^{a\bar{b}} = t_{ji}^{b\bar{a}}$, $t_{ij}^{ab} = t_{ij}^{a\bar{b}}$ im Fall einer CCSD-Näherung

³Ist eine Wellenfunktion keine Spineigenfunktion, spricht man von einer spinkontaminierten Wellenfunktion.

unterschiedlichen Orbsorbitalfunktionen beschreibt (vgl. Abb. 3.2). UHF-Referenzdeterminanten besitzen daher mehr Flexibilität und sind in der Lage Spinpolarisationseffekte zu beschreiben. Desweiteren ergibt sich ein einfacherer Formalismus, da keine Unterscheidung von doppelt-, einfach- oder unbesetzten Orbitale nötig ist [2]. Allerdings sind weder die UHF-Determinante selbst, noch genäherte CC-Wellenfunktionen unter Verwendung dieser Referenzdeterminante Spineigenfunktion [101].

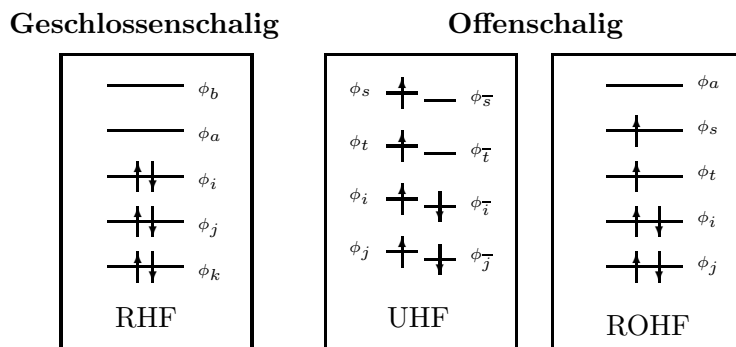


Abbildung 3.2: Molekülorbitalschema für unterschiedliche Referenzfunktionen

Da genäherte CC-Wellenfunktionen offenschaliger Systeme sowohl mit einer UHF- als auch mit einer ROHF-Referenzdeterminante keine Spineigenfunktionen sind, kann das Problem der Spinkontamination nicht alleine durch die Wahl einer geeigneten Referenzdeterminante gelöst werden [19]. Zusätzliche Modifikationen des Clusteroperators sind nötig. Als ein möglicher Ansatz wird im folgenden die Spin-adaptierte Coupled-Cluster-Theorie vorgestellt.

3.3 Spin und exakte Coupled-Cluster-Theorie

Die exakte CC-Wellenfunktion ist unabhängig von der Wahl der Referenzfunktion Spineigenfunktion, da Gl. (3.19) gilt. Berücksichtigt man ausschließlich Determinanten, welche den gewünschten M_s -Wert aufweisen, ist die Eigenwertgleichung

$$\hat{S}_z e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = M_s e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle \quad (3.20)$$

immer erfüllt. Ohne Abbruch des Clusteroperators, d.h. im Falle der exakten Lösung, gilt dies auch für die Eigenwertgleichung von \hat{S}^2 :

$$\hat{S}^2 e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = s(s+1) e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle . \quad (3.21)$$

Analog zum Vorgehen bei den CC-Gleichungen (2.39)-(2.40) wird diese von links mit $e^{-\hat{T}}$ multipliziert und anschließend auf die Referenz $\langle \Psi_0 |$ bzw. alle angeregten Determinanten $\langle \Psi_p |$ projiziert:

$$s(s+1) = \langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (3.22)$$

$$0 = \langle \Psi_p | e^{-\hat{T}} \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle . \quad (3.23)$$

Die exakte CC-Wellenfunktion muß sowohl die CC-Amplitudengleichungen (2.40) als auch die CC-Spingleichungen (3.23) erfüllen. Dies bedeutet, daß $2N_{\text{det}}$ -Bestimmungsgleichungen für N_{det} unbekannte Amplituden t zur Verfügung stehen. Es handelt sich um ein überbestimmtes Gleichungssystem. Dessen Redundanzen können am einfachsten durch die Einführung von Konfigurationen (*Configuration State Functions* (CSF)) $\tilde{\Psi}_p$ gefunden werden.⁴ Konfigurationen sind hier Linearkombinationen aus Slaterdeterminanten Ψ_p , welche die gleiche Ortsorbitalbesetzung (jedoch nicht notwendigerweise Spinorbitalbesetzung) aufweisen und im Gegensatz zu den Slaterdeterminanten Spineigenfunktionen sind:

$$|\tilde{\Psi}_p\rangle = \sum_{p'} c_{pp'} |\Psi_{p'}\rangle . \quad (3.24)$$

Die Konfigurationen lassen sich in CSFs einteilen, die als Eigenwert den gewünschten Spin⁵ $s(s+1)$ besitzen,

$$\hat{S}^2 |^S \tilde{\Psi}_p\rangle = s(s+1) |^S \tilde{\Psi}_p\rangle \quad (3.25)$$

und diejenigen, deren Eigenwert sich von $s(s+1)$ unterscheidet

$$\hat{S}^2 |^Q \tilde{\Psi}_p\rangle = u(u+1) |^Q \tilde{\Psi}_p\rangle, \quad u \neq s . \quad (3.26)$$

Der vollständige Satz aller Konfigurationen spannt den gleichen Raum wie die ursprünglichen Slaterdeterminanten Ψ_p auf:

$$\{\Psi_p\} \hat{=} \{\tilde{\Psi}_p\} = \{^S \tilde{\Psi}_p\} \oplus \{^Q \tilde{\Psi}_p\} . \quad (3.27)$$

Die Anzahl der CSFs entspricht der Anzahl an Slaterdeterminanten ($N_{\text{CSF}} = N_{\text{det}}$). Aus den Gleichungen (2.40) und (3.23) ergeben sich nach Projektion auf den äquivalenten Satz von CSFs $\tilde{\Psi}_p$ die Gleichungen:

$$0 = \langle ^S \tilde{\Psi}_p | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (3.28)$$

$$0 = \langle ^Q \tilde{\Psi}_p | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (3.29)$$

$$0 = \langle ^S \tilde{\Psi}_p | e^{-\hat{T}} \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (3.30)$$

$$0 = \langle ^Q \tilde{\Psi}_p | e^{-\hat{T}} \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle . \quad (3.31)$$

⁴Der Einsatz von CSFs setzt die Verwendung einer ROHF-Funktion voraus.

⁵Im Triplett-Fall z. B. gilt $s(s+1) = 2$.

Redundanzen lassen sich einfacher anhand der entsprechenden Gleichungen ohne vorhergehende Multiplikation mit $e^{-\hat{T}}$ identifizieren:

$$0 = \langle {}^S\tilde{\Psi}_p | (\hat{H} - E) e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (3.32)$$

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | (\hat{H} - E) e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (3.33)$$

$$0 = \langle {}^S\tilde{\Psi}_p | (\hat{S}^2 - s(s+1)) e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (3.34)$$

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | (\hat{S}^2 - s(s+1)) e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle . \quad (3.35)$$

Die dritte Gleichung dieses Gleichungssystems (3.34) ist unabhängig von der Wahl der Amplituden immer erfüllt, da für \hat{S}^2 nach links angewendet Gl. (3.25) gilt. Unter der Verwendung der Tatsache, daß alle Konfigurationen Spineigenfunktionen sind, kann Gl. (3.35) umgeschrieben werden zu

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle . \quad (3.36)$$

Dabei wurde \hat{S}^2 nach links angewendet und Gl. (3.26) ausgenutzt. Gleichung (3.36) stellt sicher, daß die exakte CC-Wellenfunktion keinerlei Anteile im Q -Raum enthält und damit Spineigenfunktion ist. Durch Einschreiben der Eins:

$$1 = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| + \sum_{p \in S} |{}^S\tilde{\Psi}_p\rangle\langle{}^S\tilde{\Psi}_p| + \sum_{p \in Q} |{}^Q\tilde{\Psi}_p\rangle\langle{}^Q\tilde{\Psi}_p| \quad (3.37)$$

in Gl. (3.33) erhält man

$$\begin{aligned} 0 &= \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | (\hat{H} - E) | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{p \in S} \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | (\hat{H} - E) | {}^S\tilde{\Psi}_p \rangle \langle {}^S\tilde{\Psi}_p | e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{p' \in Q} \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | (\hat{H} - E) | {}^Q\tilde{\Psi}_{p'} \rangle \langle {}^Q\tilde{\Psi}_{p'} | e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle . \end{aligned} \quad (3.38)$$

Da der Hamiltonoperator ein spinerhaltender Operator ist, liefern die ersten beiden Terme in Gl. (3.38) keinen Beitrag. Der dritte Term ist ebenfalls Null, sofern Gl. (3.36) gilt. Damit ist auch Gl. (3.33) erfüllt, unter der Bedingung, daß Gl. (3.36) gilt bzw. umgekehrt. Die Analyse des überbestimmten Gleichungssystems (3.32)-(3.35) kann auf die Gln. (3.28)-(3.31) übertragen werden. Der Beweis findet sich im Anhang von Ref. [128]. Zusammengefaßt zeigt die vorangegangene Diskussion, daß Gl. (3.28) essentiell zur Bestimmung der CC-Amplituden ist und Gl. (3.30) immer erfüllt ist. Für die restlichen beiden Gleichungen ergeben sich zwei Möglichkeiten. Zum einen ist es möglich, Gl. (3.29) zusammen mit Gl. (3.28) zu lösen. Dies

entspricht der klassischen CC-Theorie aus Kapitel 2.1.4 und wird im Folgenden als Spinorbital-CC-Theorie bezeichnet. Zum anderen besteht die Möglichkeit, die Spingleichungen (3.31) zusammen mit Amplitudengleichungen (3.28) zur Bestimmung der Amplituden heranzuziehen. Dies geschieht innerhalb der Spin-restricted und Spin-adaptierten CC-Theorie. Im exakten Limit unterscheiden sich die beiden Möglichkeiten nicht; erst bei der Verwendung von CC-Näherungsverfahren treten Unterschiede auf, die im Folgenden erläutert werden.

3.4 Spin-adaptierte Coupled-Cluster-Theorie

Innerhalb der Spin-adaptierten (SA) wie auch in der Spin-restricted (SR) CC-Theorie verwendet man für die Ermittlung der unbekanntenen CC-Amplituden die nichtredundanten Gleichungen (3.28) und (3.31) [34]:

$$0 = \langle {}^S\tilde{\Psi}_p | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (3.39)$$

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | e^{-\hat{T}} \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle . \quad (3.40)$$

Diese Wahl unter Berücksichtigung der Spingleichungen (3.40) ermöglicht es, bestimmte Spineigenschaften offenschaliger Systeme auch innerhalb von CC-Näherungsverfahren zu gewährleisten und so das Problem der Spinkontamination bei genäherten CC-Wellenfunktionen zu lösen. Durch zusätzliche Amplitudenbeziehungen ist es auf diesem Wege weiterhin prinzipiell möglich, den erhöhten Rechenaufwand für offenschalige Systeme zu reduzieren und gegebenenfalls auch problematische *low-spin* Fälle zu beschreiben. Spin-adaptierte und Spin-restricted CC-Theorie stimmen im exakten Fall überein. Unterschiede treten erst bei genäherten CC-Verfahren auf.

Die Definition genäherter CC-Ansätze im herkömmlichen Spinorbitalformalismus wird in der Regel über die Beschränkung des Clusteroperators vorgenommen. Wie in Kapitel 2.1.4 erläutert, werden in den Amplitudengleichungen von genäherten Spinorbital-CC-Ansätzen nur Projektionen Ψ_p berücksichtigt, welche die gleichen Anregungen beschreiben die im verwendeten Clusteroperator auftreten. Analog zum Clusteroperator in Gl. (2.32) können diese über Anregungsoperatoren $\hat{\tau}_p$ im Formalismus der zweiten Quantisierung dargestellt werden:

$$|\Psi_p\rangle = \hat{\tau}_p |\Psi_0\rangle . \quad (3.41)$$

Verwendet man als Ausgangspunkt die Amplituden- (3.39) und Spingleichungen (3.40), ergeben sich verschiedene Möglichkeiten für die Definition von CC-Näherungsverfahren. Innerhalb der Spin-adaptierten CC-Theorie werden Konfiguratio-

nen (CSF) statt Slaterdeterminanten verwendet. Analog zu (3.41) können Spin-adaptierte Anregungsoperatoren $\widehat{\tau}_p$ eingeführt werden, die angewendet auf die Referenzfunktion Ψ_0 , die angeregte Konfiguration $\widetilde{\Psi}_p$ erzeugen:

$$|\widetilde{\Psi}_p\rangle = \widehat{\tau}_p|\Psi_0\rangle. \quad (3.42)$$

Wie im folgenden deutlich werden wird, ist es sinnvoller, genäherte Spin-adaptierte CC-Verfahren nicht wie üblich über den Abbruch des Clusteroperators festzulegen und anschließend den benötigte Projektionsraum zu ermitteln, sondern zuerst die relevanten Projektionen zu wählen und anschließend den benötigten Clusteroperator zu formulieren. Es ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Wahl der Projektion:

Zum einen können sowohl die projizierte Amplitudengleichungen (3.39) als auch die Spingleichungen (3.40) im gleichen unvollständigen Unterraum des entsprechenden Näherungsverfahrens gelöst werden. Dies entspricht dem Vorgehen innerhalb der Spin-restricted CC-Theorie. So wird z. B. innerhalb der SR-CCSD-Näherung der Anregungsgrad p der Projektion in Gl. (3.39) und Gl. (3.40) auf Einfach- und Zweifachanregungen beschränkt (vgl. Tabelle 3.2).

Zum anderen besteht die Option, nur die Amplitudengleichungen auf den gewünschten Unterraum zu beschränken und die Spingleichungen im vollständigen Anregungsraum zu lösen. Diese Wahl entspricht der Spin-adaptierten CC-Theorie. Das heißt der Anregungsgrad p in den Spingleichungen (3.40) entspricht zunächst Einfach-, Zweifach- bis hin zu N -fach-Anregungen unabhängig von der gewählten Beschränkung der Projektion in den Amplitudengleichungen (3.39).

In einem zweiten Schritt ist der Clusteroperator zu betrachten. Aufgrund des Einsatzes von Konfigurationen geht die eindeutige Entsprechung von Projektionen und Anregungen im Clusteroperator verloren. Durch die analog zu den CSFs in Gl. (3.42) gewählte Formulierung eines Spin-adaptierten Clusteroperators

$$\widehat{T}_p = \widetilde{t}_p \widehat{\tau}_p \quad (3.43)$$

kann diese Tatsache behoben werden. Bei Anwendung des Spin-adaptierten Clusteroperators auf die Referenz werden Spin-adaptierte CSFs erzeugt

$$\widehat{T}_p|\Psi_0\rangle = \widetilde{t}_p|\widetilde{\Psi}_p\rangle. \quad (3.44)$$

Die eingehenden Spin-adaptierten Amplituden \widetilde{t}_p sind analog zu den Konfigurationen $\widetilde{\Psi}_p$ aus Gl. (3.24) als eine Linearkombination von Spinorbital-Amplituden $t_{p'}$ gleicher Ortsorbitalanregung gegeben:

$$\widetilde{t}_p = \sum_{p'} c_{pp'} t_{p'}. \quad (3.45)$$

Aufgrund der Unterteilung der CSFs in S - und Q -Konfigurationen kann der Clusteroperator ebenfalls als

$$\widehat{T} = {}^S\widehat{T} + {}^Q\widehat{T} \quad (3.46)$$

mit

$${}^S\widehat{T} = \sum_p {}^S\tilde{t}_p {}^S\widehat{\tau}_p \quad \text{und} \quad {}^Q\widehat{T} = \sum_p {}^Q\tilde{t}_p {}^Q\widehat{\tau}_p \quad (3.47)$$

formuliert werden. Die Berücksichtigung des ${}^Q\widehat{T}$ -Anteils im Clusteroperator ist nötig, um spinkontaminierende Produktterme eliminieren zu können. Über die Spingleichungen (3.40) werden diese aus der Wellenfunktion herausprojiziert. Das Auftreten der spinkontaminierenden Produktterme resultiert aus der Tatsache, daß der hier definierte ${}^S\widehat{T}$ -Operator nicht mit \hat{S}^2 kommutiert. ${}^S\widehat{T}$ angewendet auf den Referenzzustand Ψ_0 liefert Spineigenfunktionen ${}^S\tilde{\Psi}$, die wiederholte Anwendung dieses Operators jedoch nicht. Da der exponentielle Ansatz der Wellenfunktion Produkte des Clusteroperators enthält,⁶ treten ${}^S\widehat{T}$ -Produktterme auf, deren Anregungen außerhalb des S -Raumes liegen und Spinkontamination verursachen.

Die auftretenden unbekanntenen Amplituden des Clusteroperators werden im Falle von ${}^S\tilde{t}$ mit Hilfe der Amplitudengleichung (3.39) berechnet. Aus den Spingleichungen (3.40) ergeben sich anschließend die gesuchten ${}^Q\tilde{t}$:

$${}^S\tilde{t}_p \iff \langle {}^S\tilde{\Psi}_p | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (3.48)$$

$${}^Q\tilde{t}_p \iff \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | e^{-\hat{T}} \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0. \quad (3.49)$$

Innerhalb der Spin-restricted CC-Näherungsmethoden werden ${}^S\widehat{T}$ und ${}^Q\widehat{T}$ auf den gleichen Anregungsgrad beschränkt wie der Projektionsraum. Dies entspricht dem üblichen Vorgehen bei Spinorbital-CC-Näherungsverfahren.

Innerhalb der Spin-adaptierten CC-Theorie wird ${}^S\widehat{T}$ auf die möglichen Anregungsgrade von ${}^S\tilde{\Psi}_p$ beschränkt. Der ${}^Q\widehat{T}$ -Operator hingegen kann aufgrund der gewählten Projektion der Spingleichungen auf den vollständigen Raum nicht abgebrochen werden (vgl. Tabelle 3.2).

Eine rigoros Spin-adaptierte CC-Näherungswellenfunktion erhält man mit Hilfe des SA-CC-Modells, welches im Rahmen dieser Arbeit ausgearbeitet und für den Fall eines *high-spin* Triplett-Spinzustandes auf CCSD-Niveau implementiert wurde. Die praktische Umsetzung der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Konzepte der Spin-adaptierten CC-Theorie wird im folgenden genauer erläutert.

⁶(vgl. Gl. (2.41))

3.5 Implementierung eines SA-CCSD-Ansatzes für *high-spin* Triplett-Systeme

Für die Implementierung eines Spin-adaptierten CCSD-Verfahrens zur Beschreibung von *high-spin* Triplett-Systeme müssen zunächst sowohl die Amplitudengleichungen (3.39) als auch die Spingleichungen (3.40) für dieses konkrete Problem formuliert und weiter vereinfacht werden. Die in den Abschnitten 3.5.1 und 3.5.2 skizzierte Ausarbeitung zeigt, daß aufgrund der Unterschiede zu herkömmlichen CC-Näherungsverfahren neue Instrumente und Ideen bei der Umsetzung einer Implementierung benötigt werden. Da die SA-CCSD-Methode in bestehende Spinorbital-CC-Programme integriert werden soll, muß zum einen die Transformation der Spinorbitalgrößen in Spin-adaptierte Amplituden bzw. deren Rücktransformation in Spinorbitalamplituden bewerkstelligt werden. Zum anderen unterscheiden sich SA-CCSD-Verfahren durch die fehlende Beschränkung des Projektionsraumes der Spingleichungen und die damit verbunden höheren Anregungen im Clusteroperator grundsätzlich von Spinorbital-CCSD Ansätzen. Die programmtechnische Lösung dieser Probleme wird in Abschnitt 3.5.2 und 3.5.3 genauer erläutert. Testrechnungen in Abschnitt 3.5.4 zeigen, daß eine Implementierung möglich ist. Zur Einordnung werden die Ergebnisse mit denen anderer CC-Methoden numerisch als auch theoretisch in den Abschnitten 3.5.5 und 3.5.6 verglichen.

3.5.1 Lösung der Amplitudengleichung des Spin-adaptierten CC-Ansatz

Innerhalb des Spin-adaptierten CC-Ansatzes werden die verwendeten Projektionen in den Amplitudengleichungen auf den gewünschten Unterraum beschränkt. Im Falle der CCSD-Näherung wird demnach auf einfach- und zweifachangeregte CSFs des S -Raumes projiziert:⁷

$$0 = \langle {}^S\tilde{\Psi}_{S,D} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle .$$

Für ${}^S\tilde{\Psi}$ wird meist zusätzlich die Beschränkung auf den *first-order interacting space* [35, 129, 130] verwendet. Das heißt, die zur Projektion verwendeten CSFs $\langle {}^S\tilde{\Psi}_i^a |$ und $\langle {}^S\tilde{\Psi}_{ij}^{ab} |$ enthalten keine dreifach- oder höherangeregten Slaterdeterminanten. Berücksichtigt man, daß der Hamiltonoperator nur Ein- und Zweielektronenoperatoren beinhaltet, können die Amplitudengleichungen (3.39) weiter vereinfacht werden. Für

⁷Konfigurationen des Projektionsraumes werden mit Hilfe der tiefgestellten Indizes S, D, T, \dots für Einfach-, Zweifach-, Dreifach-Anregungsräume gekennzeichnet.

eine gegebene Projektion der Amplitudengleichung sind nur Beiträge des Clusteroperators relevant, die eine bis zu zweifach höhere Spinorbitalanregungen aufweisen als die betrachtete Determinante in der Projektion.⁸ Innerhalb der *first-order-interacting-space*-Beschränkung bedeutet dies, daß im Falle von einfachangeregten Projektionen $\langle {}^S\tilde{\Psi}_i^a |$ maximal Dreifachanregungen, bei Projektion auf zweifachangeregte Konfigurationen $\langle {}^S\tilde{\Psi}_{ij}^{ab} |$ im Clusteroperator maximal Vierfachanregungen zu berücksichtigen sind. Damit sind ${}^Q\hat{T}$ Beiträge nur bis hin zu ${}^Q\hat{T}_4$ im CCSD-Clusteroperator erforderlich. Aufgrund der bestehenden Korrespondenz zwischen der Anzahl der Projektionen und der Anzahl an unbekanntem Amplituden:

$${}^S\tilde{\Psi}_i^a, {}^S\tilde{\Psi}_{ij}^{ab} \leftrightarrow {}^S\tilde{t}_i^a, {}^S\tilde{t}_{ij}^{ab} \quad (3.50)$$

treten im Clusteroperator nur ${}^S\hat{T}_1$ und ${}^S\hat{T}_2$ auf. Für eine Spin-adaptierte CCSD-Implementierung kann der Clusteroperator aus Gl. (3.46) als

$$\hat{T} = {}^S\hat{T}_1 + {}^S\hat{T}_2 + {}^Q\hat{T}_1 + {}^Q\hat{T}_2 + {}^Q\hat{T}_3 + {}^Q\hat{T}_4 \quad (3.51)$$

formuliert werden. Die entsprechenden Amplituden des ${}^Q\hat{T}$ -Operators werden mit Hilfe der Spingleichungen ermittelt (vgl. Kapitel 3.5.2).

Durch die Berücksichtigung höherer Anregungen im Clusteroperator, hervorgerufen durch die Projektion der Spingleichungen auf den gesamten Q -Raum, treten innerhalb der Amplitudengleichungen (3.39) zusätzliche Terme zur herkömmlichen CCSD-Spinorbitalberechnung auf:

$$\langle {}^S\tilde{\Psi}_i^a | (\hat{H}^Q \hat{T}_3) | \Psi_0 \rangle \quad (3.52)$$

$$\langle {}^S\tilde{\Psi}_{ij}^{ab} | (\hat{H}^Q \hat{T}_3) | \Psi_0 \rangle \quad (3.53)$$

$$\langle {}^S\tilde{\Psi}_{ij}^{ab} | (\hat{H}^Q \hat{T}_4) | \Psi_0 \rangle \quad (3.54)$$

$$\langle {}^S\tilde{\Psi}_{ij}^{ab} | (\hat{H}^Q \hat{T}_3 \hat{T}_1)_c | \Psi_0 \rangle . \quad (3.55)$$

Diese müssen zu den in Kapitel 2.1.4 aufgeführten Spinorbital-Amplitudengleichungen hinzugefügt werden. Die Amplitudengleichung (2.46) wird um den Summanden

$$+ \frac{1}{4} \sum_{efmn} t_{imn}^{aef} \langle mn || ef \rangle \quad (3.56)$$

⁸vgl. z. B. Slater-Condon Regeln [2]

erweitert, die Projektion auf Zweifachanregungen in Gl. (2.47) um

$$+ \sum_{efm} t_{ijm}^{abe} f_{me} + \frac{1}{2} P(ab) \sum_{mef} t_{mij}^{efb} \langle ma || ef \rangle - \frac{1}{2} P(ij) \sum_{mne} t_{mnj}^{eab} \langle mn || ei \rangle \quad (3.57)$$

$$+ \sum_{mnef} \left(t_{ijm}^{abe} t_n^f \langle mn || ef \rangle - \frac{1}{2} P(ij) t_{min}^{eab} t_j^f \langle mn || ef \rangle - \frac{1}{2} P(ab) t_{mij}^{eaf} t_n^b \langle mn || ef \rangle \right) \quad (3.58)$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{mnef} t_{imnj}^{aefb} \langle mn || ef \rangle . \quad (3.59)$$

ergänzt.

Hilfreich für die weitere Diskussion ist eine modifizierte Definition eines Anregungsgrades, basierend auf dem Ausschluß von Anregungen der offenschaligen Molekülorbitale:

$$\begin{aligned} \text{Anregungsgrad von } \Psi_p = \\ \frac{1}{2} (\text{Anzahl von } a \text{ und } \bar{a} + \text{Anzahl von } i \text{ und } \bar{i}) \end{aligned} \quad (3.60)$$

mit den Spinorbital-Indizes a, \bar{a} für in der Referenz unbesetzte Ortsorbitale bzw. i und \bar{i} als Indizes für doppelt besetzte Orbitale bzgl. der Referenz. Anregungen aus oder in einfachbesetzte, d.h. offenschalige Ortsorbitale ϕ_t, ϕ_s, \dots werden nicht berücksichtigt. Nach dieser Definition liegt zum Beispiel der Anregungsgrad von Ψ_{ti}^{ab} bei $3/2$.

Die auftretenden Dreifach- und Vierfachamplituden der Gln. (3.56)-(3.59) werden in sogenannte „echte“ und „unechte“ Dreifach- und Vierfachanregungen unterteilt. Amplituden, die sich aus ${}^Q\widehat{T}_3$ bzw. ${}^Q\widehat{T}_4$ ableiten,⁹ sind sogenannte echte Dreifach- bzw. Vierfachanregungen. Amplituden resultierend aus ${}^Q\widehat{T}_2$ mit einem Anregungsgrad von 2, (z. B. $t_{ij}^{ab\bar{i}}$ oder $t_{tsij}^{ab\bar{s}}$) dagegen werden als „unechte“ Dreifach- bzw. „unechte“ Vierfachanregungen bezeichnet. Diese sind im Spinorbitalbild Dreifach- und Vierfachanregungen, welche sogenannte Spinflips bezüglich der offenschaliger Orbitale beinhalten. Wie in Tabelle C.5 zu sehen treten in den CSFs $\widetilde{\Psi}_{ij}^{ab}$ solche unechten Dreifach- und Vierfachanregungen auf.

Für diese Beiträge aus ${}^Q\widehat{T}_2$ müssen nach der Rücktransformation alle zusätzlichen Terme (3.52)-(3.55) berechnet werden. Für die echten Dreifach- bzw. Vierfachanregungen hingegen ist dies nicht nötig. Beachtet man, daß der Hamiltonoperator ein spinerhaltender Operator ist, zeigt sich, daß die Terme (3.52)-(3.54) mit linearen Beiträgen in ${}^Q\widehat{T}_3$ bzw. ${}^Q\widehat{T}_4$ zu den Amplitudengleichungen (3.39) keinen Beitrag

⁹Diese weisen nach Gl. (3.60) einen Anregungsgrad von 2.5 bzw. 3 auf ($t_{ijk}^{abt}, t_{ijt}^{abc}, t_{ijk}^{abc}$)

liefern. Der Produktterm in Gl. (3.55) $\widehat{T}_3\widehat{T}_1$ kann jedoch sowohl Anregungen in den S -Raum als auch in den Q -Raum beschreiben und muss daher über Gl. (3.58) mit einbezogen werden. Aufgrund des Aufbaus von ${}^Q\widehat{T}_3$ aus Produkten von Amplituden¹⁰ sollte es jedoch durch Faktorisierung möglich sein, den Rechenaufwand von derzeit $\mathcal{O}(N^7)$ auf $\mathcal{O}(N^6)$ zu reduzieren.

Zusammenfassend läßt sich für die SA-CCSD Amplitudengleichungen festhalten:

1. Aus dem Q -Raum sind für die Amplitudengleichungen (3.39) maximal ${}^Q\widehat{T}_3$ Beiträge zu berücksichtigen.
2. ${}^Q\widehat{T}_3$ tritt nur in der Form von Produkttermen nach Gl. (3.55) auf.
3. Zusätzliche Beiträge aus (3.56)-(3.59) sind nur für unechte Dreifach- bzw. Vierfachanregungen aus \widehat{T}_2 relevant.

3.5.2 Lösung der Spingleichungen

Die benötigten Beiträge ${}^Q\widehat{T}_1$, ${}^Q\widehat{T}_2$, ${}^Q\widehat{T}_3$ des Clusteroperators in Gl. (3.51) sind über die Spingleichungen (3.40) zugänglich:

$$0 = \langle {}^Q\widetilde{\Psi}_p | e^{-\hat{T}} \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle .$$

Es läßt sich zeigen, daß die Spingleichungen äquivalent zur Formulierung der Bedingung in Gl. (3.36) sind. Dies geschieht über den Einschub der Eins aus Gl. (3.37), wobei die S - und Q -Konfigurationen zu Konfigurationen über den gesamten Raum $\widetilde{\Psi}_q$ zusammengefaßt werden:

$$0 = \langle {}^Q\widetilde{\Psi}_p | e^{-\hat{T}} \sum_{q \in S, Q} |\widetilde{\Psi}_q\rangle \langle \widetilde{\Psi}_q| \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle . \quad (3.61)$$

Da der Clusteroperator ein reiner Anregungsoperator ist, müssen in der Summe über q nur Konfigurationen berücksichtigt werden, welche einen niedrigeren oder den gleichen Anregungsgrad besitzen wie die Projektion ${}^Q\widetilde{\Psi}_p$. Wird die Reihenentwicklung

¹⁰sogenannte „disconnected“ Terme (vgl. Kapitel 3.5.2)

der Exponentialfunktion aus Gl. (2.41) eingesetzt

$$\begin{aligned}
0 &= \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \\
&\quad - \sum_q \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | \hat{T} | \tilde{\Psi}_q \rangle \langle \tilde{\Psi}_q | \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_q \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | \hat{T}^2 | \tilde{\Psi}_q \rangle \langle \tilde{\Psi}_q | \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \\
&\quad + \dots, \tag{3.62}
\end{aligned}$$

zeigt sich, daß die Spingleichungen (3.40) auch mit vorhergehender Multiplikation von $e^{-\hat{T}}$ erfüllt sind, wenn gilt

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle. \tag{3.63}$$

Wird in Gl. (3.63) wiederum die Entwicklung (2.41) eingesetzt, erhält man:

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | \hat{T} | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2!} \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | \hat{T}^2 | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{3!} \langle {}^Q\tilde{\Psi}_p | \hat{T}^3 | \Psi_0 \rangle + \dots \tag{3.64}$$

Der erste Term dieser Gleichung entspricht nach Gl. (3.44) den Spin-adaptierten Amplituden ${}^Q\tilde{t}$ des Q -Raumes. Die anderen Terme bestehen aus Produkttermen von Amplituden, welche die gleiche Nettoanregung wie ${}^Q\tilde{t}$ aufweisen und als sogenannte *disconnected* Terme ${}^Q\tilde{d}_p$ zusammengefaßt werden. Für Gl. (3.64) ergibt sich die Kurzschreibweise

$$0 = {}^Q\tilde{t} + {}^Q\tilde{d}_p, \tag{3.65}$$

bestehend aus *connected* und *disconnected* Termen.

Hieraus läßt sich die hierarchische Struktur ablesen, die beim Lösen der Spingleichungen ausgenutzt werden kann. *Connected* ${}^Q\tilde{t}$ -Amplituden sind durch Amplituden eines niedrigeren Anregungsgrades darstellbar. Als Beispiel dient die Einfachanregung von $i \rightarrow a$ für einen *high-spin* Triplett-Zustand (Anregungsgrad 1). Die Spin-adaptierten Amplituden nach Gl. (3.45) bauen sich aus den Spinorbitalamplituden t_i^a , $t_i^{\bar{a}}$, $t_{i\bar{i}}^{a\bar{i}}$ und $t_{s\bar{i}}^{a\bar{s}}$ auf.¹¹ Der Q -Anteil der Amplituden berechnet sich aus den *disconnected* Termen von $t_{i\bar{i}}^{a\bar{i}}$ und $t_{s\bar{i}}^{a\bar{s}}$, also den Produkten $t_i^a t_{i\bar{i}}^{\bar{i}}$ bzw. $t_s^a t_{i\bar{i}}^{\bar{s}}$ und somit über Amplituden des Anregungsgrades 1/2 (t_t^a , $t_{i\bar{i}}^{\bar{i}}$, t_s^a , $t_{i\bar{i}}^{\bar{s}}$).

Zum Lösen der Spingleichungen beginnt man mit den Amplituden, welche den niedrigsten Anregungsgrad aufweisen, und berechnet mit Hilfe dieser die Amplituden

¹¹Vergleiche Konfiguration $\tilde{\Psi}_i^a$ in Tabelle C.2.

eines höheren Anregungsgrades. Die *disconnected* Beiträge werden dabei, gemäß ihrer hierarchischen Struktur, sukzessive direkt innerhalb der Rücktransformation¹² berechnet. *Disconnected* Beiträge ${}^Q d$ setzen sich dabei aus Spinorbitalamplituden niedrigerer Anregungen zusammen, die bereits zuvor zurücktransformiert wurden. Die Spin-adaptierten Amplituden des Q -Raumes können über

$${}^Q \tilde{t}_p = -{}^Q \tilde{d}_p = - \sum_{p'} c_{pp'} d_{p'} \quad (3.66)$$

bestimmt werden. Hierbei läuft die Summe p' über alle Slaterdeterminanten, p dient als Index der Q -Konfigurationen. Die nötige Rücktransformation in Spinorbitalamplituden ist mit Hilfe der transponierten Koeffizienten möglich:

$$t_{p'} = - \sum_{p \in Q} c_{pp'} \tilde{d}_p . \quad (3.67)$$

Im Programm selbst wird jedoch die Spinadaptierung zu ${}^Q \tilde{t}_p$ und Rücktransformation in Spinorbitalamplituden zu $t_{p'}$ mit Hilfe einer Projektionsmatrix zu einem Rechenschritt zusammengefaßt. Setzt man die Definition für \tilde{d}_p aus Gl. (3.66) in Gl. (3.67) ein, erhält man

$$t_{p'} = - \sum_{p''} \sum_{p \in Q} c_{pp'} c_{pp''} d_{p''} . \quad (3.68)$$

Die Summe p läuft hier über alle Q -Konfigurationen einer bestimmten Ortsorbitalbesetzung p' . Die Indizes p' und p'' symbolisieren alle Slaterdeterminanten der jeweiligen Anregung p' .

Die gesuchte Projektionsmatrix¹³ des Q -Raumes kann als Differenz von Einheitsmatrix und Projektionsmatrix des S -Raumes dargestellt werden. Ein Projektionsmatrixelement ist durch

$$\tilde{c}_{pp''} = \sum_{p' \in Q} c_{p'p} c_{p'p''} = \delta_{pp''} - \sum_{p' \in S} c_{p'p} c_{p'p''} \quad (3.69)$$

gegeben. Für die Spin-Adaptierung mit anschließender Rücktransformation müssen nach Gl. (3.69) die Koeffizienten der S -Konfigurationen aus Gl. (3.24) bzw. (3.45) bekannt sein. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des *Unitary-Group-Ansatzes* (UGA) ermittelt. Dazu werden spinerhaltende Erzeugungsoperatoren \hat{E}_p^q

¹²(vgl. Abb. 3.3)

¹³Da es sich bei der Koeffizientenmatrix um eine unitäre Matrix handelt, gelten für ihre Inverse $\underline{\underline{C}}^{-1}$ und Transponierte $\underline{\underline{C}}^T$ folgende Zusammenhänge: $\underline{\underline{C}}^{-1} = \underline{\underline{C}}^T$ bzw. $\underline{\underline{C}}^T \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{1}}$.

der unitären Gruppen (vgl. z. B. Ref. [131]), welche eine Summation über den Spin-Zustand enthalten,¹⁴ auf die Referenzfunktion angewendet. Anschließend werden linear abhängige CSFs eliminiert und die verbleibenden orthogonalisiert. Dies wurde automatisiert, da eine Vielzahl von Koeffizienten¹⁵ benötigt wird. Die Konfigurationen für Einfach- und Zweifachanregungen des *high-spin* Triplett-Zustand sind im Anhang C dieser Arbeit aufgeführt. Die angegebenen Linearkombinationen aus Slaterdeterminanten sind nicht die einzig möglichen. Der SA-CC-Ansatz ist jedoch invariant gegenüber der konkreten Wahl der CSFs.

Die Implementierung der Spingleichungen gestaltet sich trotz der hierarchischen Struktur aufwendiger als nach Gl. (3.63) zu erwarten ist. Für die Berechnung von auftretenden unechten Fünffachanregungen t_{stijk}^{abcs} (Anregungsgrad 2) aus ${}^Q\hat{T}_3$ sind *disconnected* Produktterme der Form $\hat{T}_1\hat{T}_1\hat{T}_1\hat{T}_1\hat{T}_1$, $\hat{T}_2\hat{T}_1\hat{T}_1\hat{T}_1$, $\hat{T}_3\hat{T}_1\hat{T}_1$, $\hat{T}_4\hat{T}_1$, $\hat{T}_2\hat{T}_2\hat{T}_1$ und $\hat{T}_2\hat{T}_3$ nötig. Um diese Aufgabe zu bewältigen, wurde ein APG-Programm (*Automatic Program Generating*) geschrieben [132], welches den Programmcode zur Berechnung der *disconnected* Terme einer bestimmten Anregung in Fortran generiert.

3.5.3 Sequenzieller Ablauf

Das Flußdiagramm in Abb. 3.3 zeigt den Ablauf der vorliegenden Implementierung. Diese basiert auf einem herkömmlichen Spinorbital-CCSD-Programm.¹⁶ Alle benötigten Größen zur Lösung der Amplitudengleichungen (3.39) werden zunächst mit dessen Hilfe berechnet und zu den nach (2.48)-(2.49) definierten $Z_{S,D}$ zusammengefaßt. Erst dann (in Abb. 3.3 mit rot gekennzeichnet) müssen neue Programmelemente eingefügt werden. Die Spinorbitalgröße $Z_{S,D}$ der Amplitudengleichungen wird in eine Spin-adaptierte Darstellung $\tilde{Z}_{S,D}$ transformiert. Nach Gl. (2.52) werden diese mit Hilfe der spingemittelten Orbitalenergien D gewichtet.¹⁷ Der so aus den Amplitudengleichungen (3.40) erhaltene neue Satz Spin-adaptierter Amplituden $S\hat{T}^{\{n+1\}}$ wird auf Konvergenz überprüft. Danach werden mit Hilfe der Spingleichungen (3.65) die ${}^Q\hat{T}^{\{n+1\}}$ -Amplituden ermittelt. Die anschließende Rücktransformation der Spin-adaptierten Amplituden liefert einen kompletten Satz von Spinorbitalamplituden $\hat{T}^{\{n+1\}}$ für die nächste Iteration. Die vorliegende Implementierung des SA-CCSD-Codes für offenschalige *high-spin* Triplett-Zustände wurde ausgehend von einem entsprechenden Programm für Dublett-Zustände [132] durchgeführt.

¹⁴z. B. $E_i^a = \hat{a}^+i + \bar{a}^+i$

¹⁵Koeffizienten sind nicht nur für Einfach- und Zweifachanregungen gesucht, sondern auch für höhere Anregungen zur Spin-Adaptierung der *disconnected* Beiträge.

¹⁶Diese Programmteile sind in Abb. 3.3 mit schwarz gekennzeichnet.

¹⁷Man wählt Orbitalenergien der α - oder β -Spinorbitale

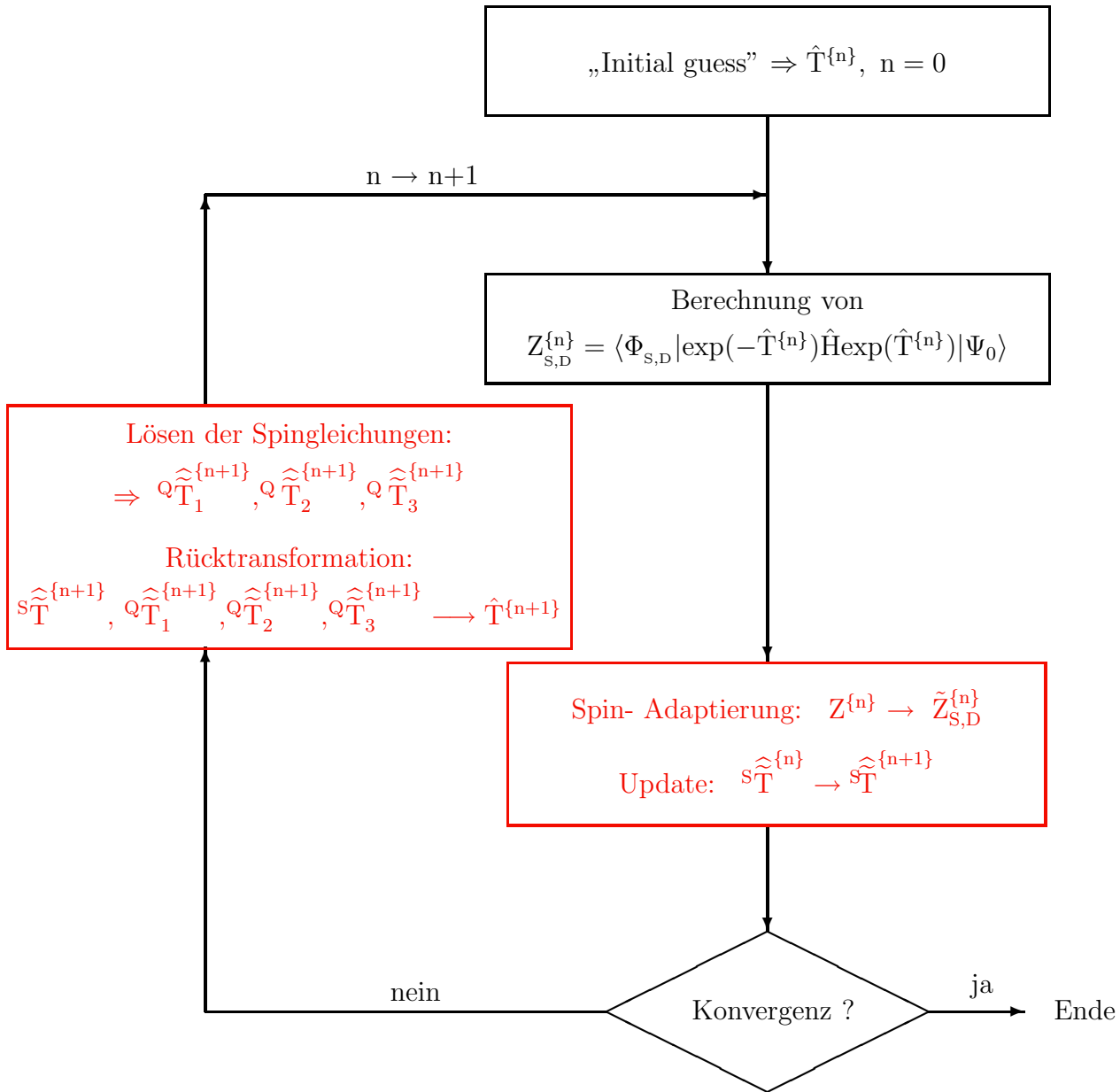


Abbildung 3.3: Ablauf einer SA-CCSD-Rechnung

3.5.4 Testrechnungen für *high-spin* Tripletts-Zustände

In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse von Testrechnungen für die Korrelationsenergie von *high-spin* Tripletts-Zuständen aufgeführt. Zum Vergleich mit der neu implementierten SA-CCSD Methode werden ebenfalls Ergebnisse der spinorbitalbasierten ROHF-CCSD- sowie PSA-CCSD- und SR-CCSD-Methode angegeben. Die Rechnungen werden für Imidogen NH (${}^3\Sigma^-$), Methylen CH₂ (3B_1) und Sauerstoff O₂ (3B_1) an den angegebenen experimentellen Geometrien, unter Verwendung einer 6-31G-Basis [133], durchgeführt. Wie zu erwarten ergeben sich nur geringe Unterschiede zwischen den Korrelationsenergien unterschiedlicher Methoden zur Beschreibung offenschaliger Systeme, da es sich bei der Spinkontamination in diesen Fällen um einen kleinen Effekt handelt. Besonders die spinberücksichtigenden CC-Methoden (PSA, SR und SA) unterscheiden sich nur im Mikrohartree-Bereich.

Tabelle 3.1: Korrelationsenergien (in Hartree) unter Verwendung verschiedener CCSD-Ansätze zur Beschreibung offenschaliger Systeme.^a

Method	NH (${}^3\Sigma^-$)	CH ₂ (3B_1)	O ₂ (${}^3\Sigma_g$)
ROHF-CCSD	-0.0739852116	-0.0732522878	-0.25159265735
PSA-CCSD	-0.0739149149	-0.0731635175	-0.25114975677
SR-CCSD	-0.0739148843	-0.0731635387	-0.25114347401
SA-CCSD	-0.0739130653	-0.0731612529	-0.25114842662

^a Die Berechnungen wurden an der experimentellen Geometrie durchgeführt: NH: $r(\text{NH})=1.0362 \text{ \AA}$ [134], CH₂: $r(\text{CH})=1.075 \text{ \AA}$, $\langle(\text{HCH}) = 133.93^\circ$ [135], O₂: $r(\text{OO})=1.208 \text{ \AA}$ [136] unter Verwendung einer 6-31G Basis [133].

Die ROHF-CCSD-Ergebnisse differieren von denen der spinberücksichtigenden Verfahren jedoch bereits um 0.1 bis 0.4 mH. Es scheint, daß Spinkontamination zu einer Überschätzung der Korrelationsenergien führt. Die *high-spin* Tripletts-Ergebnisse zeigen in den meisten Fällen die Reihenfolge:

$$E(\text{ROHF-CC}) < E(\text{SR-CCSD}) \approx E(\text{PSA-CCSD}) \approx E(\text{SA-CCSD})$$

analog zu den Ergebnisse für Dublett-Spinsysteme [128, 132].

3.5.5 Vergleich des SA-CCSD-Ansatzes mit anderen CC-Methoden zur Beschreibung offenschaliger *high-spin* Systeme

Die Eigenschaften einiger CCSD-Näherungsverfahren für die Beschreibung von offenschaligen *high-spin* Zuständen sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Anhand der im Clusteroperator berücksichtigten Anregungen und verwendeten Projektionen werden dort zusammen mit den resultierenden Ergebnissen für die Spineigenschaften die vier in Kapitel 3.5.4 verwendeten Methoden verglichen.

Die Spinorbital-Methode aus Kapitel 2.1.4 unter Verwendung einer ROHF-Referenz liefert weder eine Spineigenfunktion noch den exakten Spinerwartungswert.

Wie in Ref. [34] gezeigt, kann die PSA-CC-Methode als Näherung des SR-CC aufgefaßt werden. Die Linearisierung der projizierten SR-CC-Spingleichungen (3.35)

$$\langle {}^Q\tilde{\Psi} | \left(\hat{S}^2 - s(s+1) \right) \hat{T} | \Psi_0 \rangle \quad (3.70)$$

liefert eine zusätzliche Bedingung, welche die Spineigenschaften der genäherten CC-Wellenfunktion beeinflusst. Diese ist gleichbedeutend mit der im PSA-Verfahren verwendeten Näherung ${}^Q\hat{T}=0$. Der PSA-Ansatz [31–33] stellt dabei einen pragmatischen Ansatz dar, der allerdings nicht das Problem der Spinkontamination löst.

Auch der Spin-restricted-Ansatz (SR) von Szalay und Gauss [34] stellt nicht sicher, daß eine genäherte CC-Wellenfunktion keine Spinkontamination enthält. Die Strategie des Spin-restricted-Ansatzes wurde für CCSD- und CCSDT-Näherungsverfahren in Ref. [34–36] ausgearbeitet und implementiert. SR-CC-Näherungsverfahren garantieren durch den verwendeten Ansatz den korrekten Spinerwartungswert [37]. Genäherte SR-CC-Wellenfunktionen sind aber trotz der zusätzlich eingeführten Spingleichungen keine Spineigenfunktionen [34]. Die Ursache hierfür liegt im unvollständigen Projektionsraum der Spingleichungen (3.40). Innerhalb einer SR-CCSD-Näherung werden sowohl Amplitudengleichungen als auch die Spingleichungen auf einfach- und zweifachangeregten Konfigurationen projiziert:

$$0 = \langle {}^S\tilde{\Psi}_{S,D} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (3.71)$$

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Psi}_{S,D} | e^{-\hat{T}} \hat{S}^2 e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle . \quad (3.72)$$

Auf diese Weise können spinkontaminierende Produktterme, die einen höheren Anregungsgrad besitzen als der verwendete Projektionsraum der Amplitudengleichungen (3.71), nicht aus der genäherten Wellenfunktion eliminiert werden. Zum Beispiel liefert das Produkt von $t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd}$ sowohl Beiträge in den Q -Raum als auch in den S -Raum, obwohl die beteiligten Zweifachanregungen t_{ij}^{ab} und t_{kl}^{cd} dem ${}^S\hat{T}$ -Operator zuzuordnen

sind. Die spinkontaminierenden Anregungen dieses Produktes in den Q -Raum werden innerhalb eines SR-CCSD-Ansatzes als Vierfachanregungen nicht durch die entsprechenden ${}^Q\hat{T}$ -Beiträge aus den Spingleichungen kompensiert, da diese außerhalb des gewählten Anregungsraumes von Einfach- und Zweifachanregungen liegen. Der Spin-restricted-CC-Ansatz ist eine Näherung der SA-CC-Methode, basierend auf der Beschränkung des Projektionsraumes der Spingleichungen. Es zeigt sich, daß die Berücksichtigung von Spingleichungen die Spinkontamination reduziert. Aber nur vollständig Spin-adaptierte Methoden wie SA-CC liefern Spineigenfunktionen. Wie die numerischen Beispiele aus Tabelle 3.1 zeigen, sind die Unterschiede in den Energien für die drei untersuchten spinberücksichtigenden Methoden PSA-CC, SR-CC und SA-CC gering, d.h. die verbleibende Spinkontamination bei PSA-CC- und SR-CC-Rechnungen ist klein.

Die in Tabelle 3.2 angegebene Anzahl von berechneten Amplituden- und Spingleichungen entspricht jeweils der Anzahl an unbekanntem Parametern \hat{T} der Methode. Die PSA-Methode besitzt die geringste Anzahl an unbestimmten Amplituden, wohingegen für ein SA-CCSD-Schema die meisten Amplituden zu berechnen sind. Dabei sollte aber darauf hingewiesen werden, daß die Anzahl der Parameter, die aus der Amplitudengleichungen hervorgehen, identisch ist. Erst durch die unterschiedliche Behandlung des Spinproblems ergeben sich Abweichungen der Methoden untereinander. Die Eigenschaft der Größenkonsistenz wird in Kapitel 3.5.6 diskutiert.

Ein Vergleich des vorgestellten SA-CC-Ansatz mit den Ansätzen von Janssen und Schaefer [31] bzw. Paldus *et. al* [25], basierend auf einem UGA-parametrisierten Clusteroperator, gestaltet sich schwierig, da es sich um einen konzeptionell anderen Ansatz handelt. Naheliegender wäre ein numerischer Vergleich, der bisher nicht möglich war, zumal in den existierenden UGA-CC-Programmen zusätzliche Näherungen verwendet werden.

Tabelle 3.2: Vergleich von Coupled-Cluster-Ansätzen zur Beschreibung von offenschaligen *high-spin* Systemen innerhalb der CCSD-Approximation

	ROHF-CCSD	PSA-CCSD	SR-CCSD	SA-CCSD
Projektion Schrödingergleichung	$s\tilde{\Psi}_{S,D} + \mathcal{Q}\tilde{\Psi}_{S,D}$	$s\tilde{\Psi}_{S,D}$	$s\tilde{\Psi}_{S,D}$	$s\tilde{\Psi}_{S,D}$
Projektion Spingleichungen	-	-	$\mathcal{Q}\tilde{\Psi}_{S,D}$	$\mathcal{Q}\tilde{\Psi}_{S,D,T,Q\dots}$
Clusteroperator	$sT_{1,2} + \mathcal{Q}T_{1,2}$	$sT_{1,2}$	$sT_{1,2} + \mathcal{Q}T_{1,2}$	$sT_{1,2} + \mathcal{Q}T_{1,2,3,4,\dots}$
Spinkontamination	ja	ja	ja	nein
Spinerwartungswert	nicht exakt	nicht exakt	exakt	exakt
Größenkonsistenz	ja	nein	nein	nein

3.5.6 Größenkonsistenz

Der schon in Kapitel 2.1.4 erwähnte Vorteil der Größenkonsistenz der CC-Theorie wird im folgenden für die hier vorgestellte Methoden zur Beschreibung offenschaliger *high-spin* Moleküle genauer untersucht. Dazu dienen die numerischen Ergebnisse aus Tabelle 3.3. Zur Bewertung eines auftretenden Größenkonsistenz-Fehlers ΔE_{error} wird die Differenz der Energie eines Supersystems $E(A \cdots B)$ aufgebaut aus den nicht-wechselwirkenden Teilsystemen A und B und aus den individuellen Energien dieser Teilsysteme $E(A)$ und $E(B)$ berechnet:

$$\Delta E_{\text{error}} = E(A \cdots B) - (E(A) + E(B)) . \quad (3.73)$$

Ist eine Methode größenkonsistent (*size-consistent*), dann gilt $\Delta E_{\text{error}} = 0$. Die beiden Beispiele in Tabelle 3.3 sind zum einen ein nichtwechselwirkendes Supersystem, aufgebaut aus zwei offenschaligen Fluoratomen (2P) und zum anderen ein geschlossenschaliges Fluorwasserstoff-Molekül mit einem offenschaligen Fluoratom (2P). Die Ergebnisse zeigen, daß für letzteres alle untersuchten CC-Ansätze größenkonsistent sind. Das Supersystem aus zwei Fluoratomen, daß einem Triplet-Spinzustand entspricht, ist nur innerhalb der ROHF-CCSD-Methode größenkonsistent. Der Fehler bei der SA-CCSD-, SR-CCSD- und PSA-CCSD-Methode ist zwar klein, aber störend, da damit ein Vorteil CC-Methode gegenüber CI-Näherungsverfahren verloren geht.

Tabelle 3.3: Größenkonsistenz verschiedener offenschaliger CC-Ansätze^a

Method	A	B	E(A)	E(B)	E(A \cdots B)	ΔE_{error}
ROHF-CCSD	F (2P)	F (2P)	-0.08528765984	-0.08528765984	-0.17057531968	-0.00000000000
PSA-CCSD	F (2P)	F (2P)	-0.08528209005	-0.08528209005	-0.17056421574	-0.00000003564
SR-CCSD	F (2P)	F (2P)	-0.08528209002	-0.08528209002	-0.17056421569	-0.00000003565
SA-CCSD	F (2P)	F (2P)	-0.08528196235	-0.08528196235	-0.17056402312	-0.00000009842
ROHF-CCSD	HF (1A_2) ^b	F (2P)	-0.12987667307	-0.08528765984	-0.21516433291	0.00000000000
PSA-CCSD	HF (1A_2) ^b	F (2P)	-0.12987667307	-0.08528209005	-0.21515876311	0.00000000000
SR-CCSD	HF (1A_2) ^b	F (2P)	-0.12987667307	-0.08528208999	-0.21515876306	0.00000000000
SA-CCSD	HF (1A_2) ^b	F (2P)	-0.12987667307	-0.08528196235	-0.21515863542	0.00000000000

^a Präsentiert werden die Korrelationsenergien der Teilsysteme A und B und die des nicht wechselwirkenden Supersystems (A \cdots B).

Der Größenkonsistenzfehler ist definiert über Gl. (3.73). Ein 3-21G-Basisatz [137] wurde verwendet.

Alle Ergebnisse sind in Hartree angegeben.

^b Die Bindungslänge wurde auf 1 Å festgelegt.

Für das Supersystem aus zwei offenschaligen Fluoratomen gilt die Vorgabe, daß es sich um ein Triplet-System handelt. Dies zu erreichen ist nicht nur durch die Koppelung zweier Dubletts möglich, sondern es können z. B. angeregte Quartettzustände ($M_S = 3/2$) des einen Teilsystems mit einem Dublettzustand ($M_S = -1/2$) des anderen zu einem Triplet ($M_S = 1$) koppeln. Die Flexibilität des Supersystems ist

demnach höher als die der separierten Teilsysteme, was eine Ursache für das negative Vorzeichen des ΔE_{error} sein könnte.

Eine mögliche Ursache für die mangelnde Größenkonsistenz des vorliegenden SA-CC-Ansatzes kann mit Hilfe eines Beispiels erläutert werden. Dazu werden die Spingleichungen (3.65) für die Anregung $i \rightarrow a$ für ein Triplett-Supersystem $A \cdots B$ herangezogen. Das aus zwei Dublett-Einzelsystemen A und B aufgebaute Supersystem ist in Abb. 3.4 dargestellt.

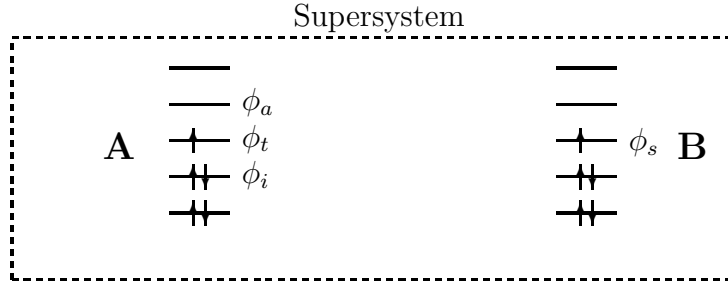


Abbildung 3.4: Modellsystem eines Triplett-Supersystems aufgebaut aus den Dublett-Teilsystemen A und B mit festgelegten Orbitalbezeichnungen

Ein offenschaliges Orbital ϕ_t ist dabei an A lokalisiert, das zweite nichtvoll besetzte ϕ_s an B. Die Spingleichungen des Supersystems lauten:

$$t_i^a - t_i^{\bar{a}} + t_{ii}^{a\bar{t}} + t_{si}^{a\bar{s}} = -t_t^a t_i^{\bar{t}} - t_s^a t_i^{\bar{s}}. \quad (3.74)$$

Während die Spinkontamination der Terme $t_i^a - t_i^{\bar{a}} + t_{ii}^{a\bar{t}}$ nur an A verursacht wird, ist dies für $t_{si}^{a\bar{s}}$ nicht der Fall. Die Kompensation der Spinkontamination findet über die *disconnected* Terme der rechten Seite der Gleichung statt. Spinkontaminierende Beiträge werden kompensiert durch Terme, welche Orbitale des anderen Teilsystems enthalten. Dies könnte eine Ursache für die mangelnde Größenkonsistenz sein. Die Einführung eines modifizierten Clusteroperators, der diese Kompensation vermeidet, könnte einen Ausweg darstellen.

3.6 Ausblick: Spin-adaptierte Coupled-Cluster-Theorie für allgemeine Spinzustände

Nach der Implementierung von Spin-adaptierten CCSD-Programmen für offenschalige *high-spin* Dublett- und Triplet-Systeme wäre eine Verallgemeinerung auf beliebige Spinzustände wünschenswert. Dies schließt die Ausdehnung des SA-CC-Ansatzes auf offenschalige *low-spin* Systeme ein. Diese sind aber (wie in Abb. 3.1 angedeutet) Multireferenzsysteme, für deren Beschreibung eine Referenzdeterminante nicht ausreichend ist. Die Beschreibung von *low-spin* Systemen erfordert daher neue Konzepte.

Viele Vorschläge für Ansätze zur Beschreibung von Multireferenz-Problemen innerhalb der CC-Theorie sind bekannt. Dazu gehören *Equation-of-Motion* Coupled-Cluster-Methoden (EOM-CC) [138], *Fock-Space* CC-Ansätze [21, 22], *Hilbert-Space* CC-Verfahren [139] oder sogenannte *state-selective* CC-Methoden [25, 140–142]. Diese Ansätze wurden zum Teil erfolgreich auf spezifische Probleme angewendet. Aber trotz vieler Bemühungen wurde bisher kein genereller Ansatz gefunden, der vorgestellte Single-Referenz-CC-Methoden in Multireferenzmethoden überführt [30]. Ersetzt man die einzelne Determinante durch eine Referenz bestehend aus mehreren Determinanten unterschiedlicher Besetzung, wird die Eindeutigkeit des Referenzzustandes Ψ_0 aufgehoben. Die Definition des Anregungsgrades ist nicht mehr eindeutig. Daraus ergeben sich eine Reihe von Möglichkeiten bei der Wahl der Referenzfunktion und der Definition des Clusteroperators bzw. des Anregungsgrades.

Wünschenswert für das vorgestellte SA-CC-Schema für offenschalige *high-spin* Zustände wäre eine Erweiterung hin zu einem *state-selective* Ansatz, welcher aufbauend auf dem herkömmlichen Standard-CC-Ansatz beliebige Spinzustände und damit Referenzzustände behandeln kann. Die Tatsache, daß mit Hilfe des SA-CC Ansatzes eine vollständig Spin-adaptierte CC-Näherungswellenfunktion zur Verfügung steht, stellt einen guten Ausgangspunkt dar. Die Tatsache, daß die Energien verschiedener M_S -Zustände eines offenschaligen Spin-Zustandes im Falle einer nichtrelativistischen Betrachtung und in Abwesenheit magnetischer Felder gleich sein müssen, kann zur Kontrolle von erhaltenen Ergebnissen eingesetzt werden. Diese Möglichkeit besteht nur innerhalb einer vollständig Spin-adaptierten Theorie wie der SA-CC-Methode, da Spinkontamination die Energieäquivalenz aufheben kann. Die SA-CC-Energie eines *high-spin* Triplet-Zustandes nach Abb. 3.1 muß identisch sein mit der des zu berechnenden *low-spin* Triplet-Spinzustandes. Als ersten Schritt bietet sich demnach an, *low-spin* Triplet-Systeme zu untersuchen, der wie Abb. 3.1 zeigt, einen Zwei-Determinanten-Ansatz erfordert.

Der in Kapitel 3.1 eingeführte Leiteroperator \hat{S}_- reduziert den M_S -Wert eines Systems um eins:

$$\hat{S}_-|S, M_s\rangle = |S, M_s - 1\rangle . \quad (3.75)$$

Angewendet auf *high-spin* Referenz $|0\rangle$ entsteht der entsprechende *low-spin* Referenzzustand $|\Psi_0\rangle_{S=1, M_S=0}$:

$$\hat{S}_-|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) = |\Psi_0\rangle_{S=1, M_S=0} . \quad (3.76)$$

Die Determinanten $|1\rangle$ und $|2\rangle$ sind in Abb. 3.1 definiert. Über den *low-spin* Triplett-Zustand ist durch Vorzeichenwechsel in der Referenzfunktion die Beschreibung von offenschaligen Singulett-Systemen ($S=0, M_S=0$) möglich. Für ein offenschaliges *low-spin* Singulett-System $|S = 0, M_s = 0\rangle$ ergibt sich die Referenzfunktion:

$$|\Psi_0\rangle_{S=0, M_S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) . \quad (3.77)$$

Die benötigten Konfigurationen für den *low-spin* Triplett-Fall wurden bereits analog durch Anwendung des \hat{S}_- -Operators auf die Konfigurationen des *high-spin* Systems bestimmt. Dazu wurde ein Hilfsprogramm entwickelt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen des Appendix C zusammengefaßt. Die Konfigurationen eines Singulett-Systems sind nach Gl. (3.77) durch die Umkehr des Vorzeichens bzgl. der Referenzfunktion $|2\rangle$ zugänglich und ebenfalls im Appendix C dokumentiert.

Setzt man den Zwei-Determinanten-Ansatz der CC-Wellenfunktion in die Amplitudengleichung ein, stellt sich die Frage der Formulierung des Clusteroperators. Möchte man den Clusteroperator weiterhin als reinen Erzeugungsoperator im Teilchen-Loch-Formalismus der zweiten Quantisierung beibehalten, um Kontraktionen zwischen Produkttermen zu vermeiden, ist z. B. eine Unterteilung in einen Clusteroperator in \hat{T}_{R1} und \hat{T}_{R2} möglich. \hat{T}_{R1} enthält nur Anregungsoperatoren bzgl. besetzter Orbitale der Referenzdeterminante $|1\rangle$ ($i, \bar{i}, j, \bar{j}, \dots, \bar{t}, s$) in virtuelle Orbitale der Referenz $|1\rangle$ ($a^+, \bar{a}^+, b^+, \bar{b}^+, \dots, \bar{s}^+, t^+$). \hat{T}_{R2} wird dazu analog bzgl. Referenz $|2\rangle$ definiert und unterscheidet sich damit für offenschalige Orbitale von \hat{T}_{R1} . Die Amplitudengleichung würde so eine Normalordnung $\{\}_{R1}$ bzgl. Referenz $|1\rangle$ bzw. Normalordnung $\{\}_{R2}$ bzgl. Referenz $|2\rangle$:

$$\hat{H}e^{\hat{T}} \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{H}\{e^{\hat{T}_{R1}}\}_{R1}|1\rangle + \hat{H}\{e^{\hat{T}_{R2}}\}_{R2}|2\rangle \right) \quad (3.78)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(E\{e^{\hat{T}_{R1}}\}_{R1}|1\rangle + E\{e^{\hat{T}_{R2}}\}_{R2}|2\rangle \right) . \quad (3.79)$$

Aufgrund der Komplexität dieses Ansatz ist es sinnvoll, mit einer linearisierten Form des CC-Ansatzes (LCC) zu starten, d.h. von der Reihenentwicklung $e^{\hat{T}}$ aus Gl. (2.41) zunächst nur lineare Terme $1 + \hat{T}$ zu berücksichtigen. Per Definition treten in LCC-Verfahren keine Produktterme und damit keine *disconnected* Terme nach Gl. (3.65) auf. Die Spingleichungen wären somit zunächst nicht relevant.

Ausgehend von der angesprochenen Äquivalenz des *high-spin* und *low-spin* Triplett-Zustandes kann ein Vergleich der erhaltenen Energien und Amplitudengleichungen beider durchgeführt werden. Auf diesem Wege können erste Bedingungen, die auch im allgemeinen nichtlinearisierten Fall beachtet werden müssen, aufgedeckt werden. Dazu gehört die Frage der Konnektivität [10]. Der Vergleich mit dem *high-spin* Fall kann helfen, Terme des *low-spin* Falls, deren Komponenten nicht miteinander verknüpft sind, zu lokalisieren und zu eliminieren. Weiterhin sind Anregungen, die $|1\rangle$ und $|2\rangle$ ineinander überführen, z. B. $t_{ts}^{\bar{s}t}$ problematisch. Aufgrund der Tatsache, daß sich die Fockmatrizen des *high-spin* und *low-spin* Falls unterscheiden, muß bei einem Vergleich jedes Fockmatrixelement separat betrachtet werden. Dies kann dabei helfen herauszufinden, durch welche Beiträge des *high-spin* Triplett-Falls z. B. die im *low-spin* Fall zusätzlich auftretenden Kreuztermen der Form $\langle 1|\hat{H}\hat{T}|2\rangle$ bzw. $\langle 2|\hat{H}\hat{T}|1\rangle$ kompensiert werden.

Bereits innerhalb des LCC-Ansatzes für *low-spin* Triplett-Systeme treten eine Reihe von Schwierigkeiten auf, die zunächst eine genaue Analyse erfordern und in die Konzeption eines SA-CC-Ansatzes für *low-spin*-Systeme einfließen müssen. Aufgrund der immensen Anzahl an zu untersuchenden Termen wird eine Automatisierung der Auswertung und Implementierung erforderlich werden. Ein SA-CC Ansatz für *low-spin* Triplett-Systeme wäre ein erster wichtiger Schritt hinzu allgemeinen SA-CC-Ansätzen.

Kapitel 4

Coupled-Cluster- Additionsschemata für Moleküleigenschaften

4.1 Motivation

Ergebnisse theoretischer Untersuchungen sollten eine Genauigkeit aufweisen, die mit der von experimentellen Daten vergleichbar ist. In diesem Kapitel werden Konzepte zur Vorhersage ausgewählter Moleküleigenschaften mit „spektroskopischer“ Genauigkeit diskutiert. Das heißt, daß die hier vorgestellten Ergebnisse für Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen sich nur um einige hundertstel Pikometer bzw. um eine Wellenzahl von den experimentellen Resultaten unterscheiden sollten.

Für die quantenchemische Berechnung von molekularen Eigenschaften mit dieser Genauigkeit ist neben der adäquaten Beschreibung der Elektronenkorrelation die Verwendung eines ausreichend guten Basissatzes essentiell [5,143]. Die in Kapitel 2.1.4 vorgestellte Coupled-Cluster-Theorie eignet sich gut zur Behandlung der Elektronenkorrelation [7,9,144,145]. Innerhalb der Hierarchie der CC-Näherungsverfahren¹ wird der berücksichtigte N -Elektronen-Anregungsraum sukzessive bis hin zum FCI-Limit erweitert. Dabei verbessern höhere Anregungen im Clusteroperator die Beschreibung der Elektronenkorrelation. Der in Abb. 4.1 eingezeichnete N -Elektronen-Fehler einer Berechnung mit einer beliebigen CC-Näherungsmethode entspricht der Differenz dieser zum FCI-Ergebnis unter Verwendung des gleichen Basissatzes.

Neben der Beschreibung des N -Elektronenraumes entscheidet die Entwicklung des Orbitalraumes (2.14), welche im Limit einer vollständigen Basissatzentwicklung ent-

¹vgl. Kapitel 2.1.4 und Ordinate in Abb. 4.1: CCSD, CCSDT, CCSDTQ, CCSDTQP, ...

spricht, über die Qualität der Ergebnisse. Ein endlicher Basissatz limitiert die Flexibilität des virtuellen Anregungsraumes. Der daraus resultierende Basissatzfehler bestimmt sich aus dem Unterschied des erhaltenen Ergebnisses zu einer Berechnung am Basissatzlimit (BSL) unter Verwendung der gleichen CC-Methode. In Abb. 4.1 sind die hier verwendeten cc-pVXZ-Basissätze von Dunning [146] geordnet nach der Qualität der verwendeten Orbitalentwicklung (Basissatzhierarchie) entlang der Abszisse dargestellt.

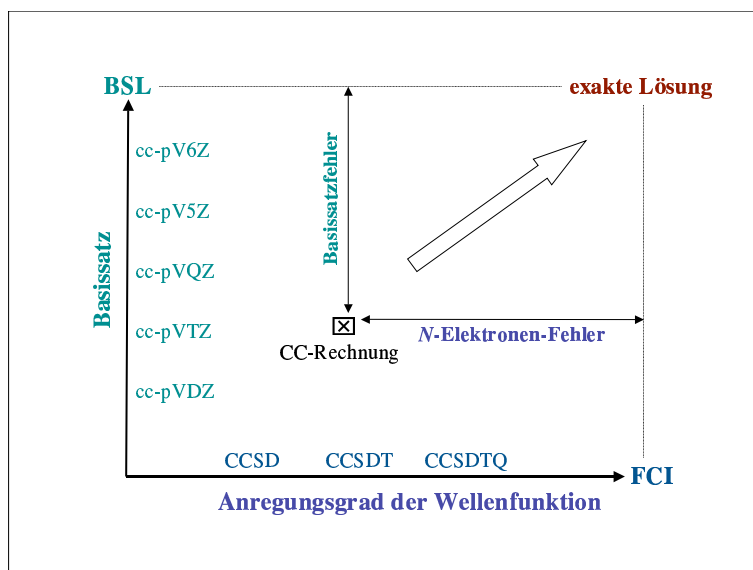


Abbildung 4.1: Entwicklung des N -Elektronen-Anregungsraumes bzw. Orbitalraumes hin zur exakten nichtrelativistischen Lösung der Schrödingergleichung. Zusätzlich werden Basissatzfehler und N -Elektronen-Fehler einer beliebigen CC-Rechnung relativ zur exakten Lösung symbolisch dargestellt.

Abbildung 4.1 zeigt, daß auf dem Weg zur exakten nichtrelativistischen Lösung² der Schrödingergleichung gleichzeitig der Anregungsgrad der Wellenfunktion erhöht und der Basissatz vergrößert werden muß. Dies sollte in einer ausgewogenen Weise geschehen [143], da Fehler, die durch zu große Näherungen in einer der beiden Entwicklungen entstehen, nicht durch die andere Entwicklung behoben werden können. Häufig kommt es jedoch zu Fehlerkompensationen.

Aus früheren Untersuchungen an Einzelbeispielen ist bekannt, daß für die angestrebte spektroskopische Genauigkeit mindestens Vierfachanregungen (CCSDTQ) nötig

²d. h. die Beschreibung der Elektronenkorrelation mit Hilfe der FCI-Methode unter Verwendung einer vollständigen Basis.

sind [88, 100, 147–151]. Aufgrund des Skalierungsverhaltens des CCSDTQ-Verfahrens von $\mathcal{O}(M^{10})$ können jedoch keine ausreichend großen Basissätze³ zum Einsatz kommen. Approximative Behandlungen von Vierfchanregungen wie z. B. störungstheoretische Ansätze CCSDT(Q) [152, 153] können helfen, den Rechenaufwand zu reduzieren, sind jedoch mit einem Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(M^9)$ immer noch auf kleine Basissatzentwicklungen beschränkt.

Üblicherweise werden daher zusätzliche Näherungen gemacht, die auf der Annahme der Additivität von Elektronenkorrelations- und Basissatzeffekten basieren. Dabei werden, wie in Abb. 4.1 angedeutet, Basissatz- und N -Elektronen-Fehler unabhängig voneinander betrachtet [5]. Jedoch erhält man z. B. verschieden große Basissatzfehler für unterschiedliche CC-Näherungsmethoden, obwohl diese mit dem gleichen Basissatz berechnet wurden. Diese Differenz ist jedoch in der Regel klein gegenüber dem gesamten Basissatzfehler, welcher in Abb. 4.1 dargestellt ist. Die Annahme der Additivität stellt daher eine gute Näherung dar.

Energien lassen sich unter dieser Annahme als Summe von Beiträgen verschiedener Methoden einer Hierarchie (1, 2, ...) unter Einsatz unterschiedlicher adäquater⁴ Basissätze (A, B, C, \dots)

$$E_{\text{Total}} = E(1/A) + [E(2/B) - E(1/B)] + [E(3/C) - E(2/C)] + \dots \quad (4.1)$$

darstellen.⁵ Startet man z. B. mit einer CCSD-Energieberechnung unter Verwendung einer Basis A , so können Beiträge von Dreifchanregungen im Clusteroperator als Differenz einer CCSDT- und CCSD-Energieberechnung bei Verwendung des gleichen Basissatzes B abgeschätzt und zum Ergebnis $E(\text{CCSD}/A)$ addiert werden. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt in der Möglichkeit, unterschiedliche Basissätze für die jeweiligen Beiträge verwenden zu können. Dadurch kann der größte und wichtigste Beitrag zur Energie⁶ $E(1/A)$ mit Hilfe einer sehr guten Basis beschrieben werden, wohingegen kleinere Effekte (wie Dreifchanregungen) aufgrund des Rechenaufwandes mit qualitativ weniger guten Basissätzen berechnet werden. Im Gegensatz dazu werden bei einer einzelnen herkömmlichen CCSDT-Berechnung mit dem kleinen Basissatz B auch die wichtigsten Beiträge zur Energie⁷ mit der schlechten Basis B beschrieben.

³ M entspricht der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen.

⁴an den Rechenaufwand der jeweiligen Methode angepasster Basissatz

⁵ $E(1/A)$ ist die Energie bestimmt mit Methode 1 unter Verwendung eines Basissatzes A , $E(2)$ bezeichnet die Energie bestimmt mit Methode 2 unter Verwendung eines Basissatzes B, \dots

⁶Im obigen Beispiel entspricht $E(1/A)$ der Energie einer CCSD-Berechnung, welche bereits die Hartree-Fock Energie und die Elektronenkorrelationsenergie von Einfach- und Zweifchanregungen enthält und damit in der Regel 99 % der Molekülenergie bzw. ungefähr 90 % der Korrelationsenergie beinhaltet.

⁷ $E(\text{CCSDT}/B) = E(\text{CCSD}/B) + [E(\text{CCSDT}/B) - E(\text{CCSD}/B)]$

Additionsschemata sind sehr erfolgreich und bereits etabliert für genaue Energieberechnungen und Vorhersagen in der Thermochemie [41, 42, 154]. Bisher wird das in (4.1) dargestellte Konzept nur vereinzelt auf die Berechnung von molekularen Eigenschaften übertragen. So wird die Additivitätsannahme vereinzelt bei der Berechnung von Strukturparametern und Schwingungsfrequenzen [43, 100, 149] genutzt. Zum Beispiel in Ref. [43] werden von Ruden *et al.* zunächst Gleichgewichtsabstände auf CCSD(T)-Niveau unter Einsatz eines ausreichend großen Basissatzes (aug-cc-pV6Z) bestimmt und mit Hilfe von Ergebnissen höherer Methodenlevel wie CCSDT unter Verwendung kleinerer Basissätze korrigiert:⁸

$$r_e(\text{Total}) = r_e(\text{CCSD(T)/aug-cc-pV6Z}) + (r_e(\text{CCSDT/cc-pVTZ}) - r_e(\text{CCSD(T)/cc-pVTZ})) + \dots \quad (4.2)$$

Die Molekülgeometrie $r_e(\text{Total})$ wird dabei über Gleichgewichtsgeometrien verschiedener separat durchgeführter Optimierungen ermittelt.

In dieser Arbeit wird ein anderer Ansatz verfolgt. Die Annahme der Additivität unterschiedlicher Elektronenkorrelationsbeiträge zur Energie, wie Dreifach- und Vierfachanregungen oder Innerschalenkorrelation, wird auf Gradienten und Kraftkonstanten übertragen. Mit Hilfe eines geeigneten Basissatzes werden die jeweiligen Gradienten- bzw. Kraftkonstantenbeiträge bestimmt und zu einem Gesamtgradienten bzw. zu einer Gesamtkraftkonstantenmatrix aufsummiert. Für die Bestimmung von Gleichgewichtsgeometrien wird der aus den Einzelbeiträgen erhaltene Gesamtgradient dabei in jedem Iterationsschritt neu berechnet. Im Unterschied zum bisherigen Vorgehen, bei dem Ergebnisse mehrerer unabhängiger Geometrieoptimierungen addiert werden [43], wird mit Hilfe des Gesamtgradienten das Energieminimum innerhalb eines Optimierungsverfahrens bestimmt. Vorteil dieser Vorgehensweise ist, daß man mit wohldefinierten Potentialhyperflächen arbeitet und somit eine konsistentere Beschreibung bei der Bestimmung molekularer Eigenschaften verwendet.

Trotz des Einsatzes unterschiedlicher Basissätze für verschiedene Beiträge wird das Basissatzlimit der einzelnen Anteile in der Regel nicht erreicht. Aufgrund dieser Tatsache wird das hier vorgestellte Additionsschema mit Basissatzextrapolationstechniken [155, 156] kombiniert. Diese wurden entwickelt, um die Basissatzkonvergenz hin zum BSL zu beschleunigen. Der Effekt dieser Techniken wurde für Energieberechnungen ausführlich untersucht [41, 42, 154, 157]. Studien zeigen, daß das Basissatzlimit auf HF-SCF-Niveau einfach zu erreichen ist [158, 159]. Die Vorschläge für Extrapolationstechniken von Korrelationsenergien dagegen sind vielfältig [160–162]. Die meisten Konzepte verwenden die hierarchischen *correlation-consistent* Basissätze (cc) von Dunning *et al.* [146, 163]. Diese wurden unter der Bedingung entwickelt,

⁸vgl. Tabelle 4.9-4.12

eine systematische Verbesserung der Energie beim Übergang zum nächsthöheren Serienmitglied zu erreichen. Damit sind sie hervorragend zur Extrapolation geeignet [5]. Die Hierarchie⁹ wird dabei über die Kardinalzahl X beschrieben, welche angibt, wieviele Basisfunktionen pro besetztem Atomorbital in den jeweiligen Basissatz eingehen. Bei den hier verwendeten cc-pVXZ Basissätzen entspricht X z. B. Double ($X=D$), Tripel ($X=T$), ... und damit den Kardinalzahlen $D=2$, $T=3$, $Q=4$, usw..

Für die Extrapolation von Eigenschaften hin zum Basissatzlimit sind zwei Vorgehensweisen bekannt. Zum einen wird das Konvergenzverhalten direkt mit Hilfe einer Reihe von Berechnungen der jeweiligen Eigenschaft unter Verwendung unterschiedlicher Basissätze untersucht. Die daraus erhaltenen empirischen Formeln zur Beschreibung des beobachteten asymptotischen Verhaltens können dann für Basissatzextrapolationen bei anderen Molekülen verwendet werden [161, 164]. Zum anderen werden Formeln zur Extrapolation von Energien, deren Konvergenzverhalten gut bekannt und durch unterschiedliche algebraische Ausdrücke in der Literatur beschrieben ist, analytisch abgeleitet und somit auf Eigenschaften übertragen. Angewendet wurde diese Technik z. B. für Dipolmomente [165] oder Strukturparameter und spektroskopische Konstanten [78]. Die hier vorgestellten Extrapolationstechniken für Strukturparameter basieren auf dieser Methode.

Für die Beurteilung von Basissatzextrapolationstechniken sind Referenzwerte für das entsprechende Basissatzlimit wichtig. Auf HF-SCF-Niveau ist es für kleine Moleküle möglich, Basissatzentwicklungen zu verwenden, die das HF-SCF-Basissatzlimit bereits gut beschreiben. Zur Bestimmung des BSL von korrelierten Methoden eignen sich die sogenannten R12-Methoden [54, 166–168] sehr gut, da diese explizit den Elektron-Elektron-Abstand in der Wellenfunktion enthalten [169]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Extrapolationen des CCSD(T)-Beitrages nutzen als Vergleichswerte die Ergebnisse von explizit korrelierten CCSD(T)-R12-Methoden von Klopper *et al.* [170].

Das hier vorgestellte neue Additionsverfahren wird für die Vorhersage molekulare Gleichgewichtsgeometrie und harmonischer Schwingungsfrequenzen getestet. Für deren genaue Vorhersage existieren eine Reihe von Untersuchungen [44, 80, 122, 171, 172].

Das Additionsverfahren wird unter Verwendung von analytischen ersten und zweiten Ableitungen der CC-Theorie (vgl. Kapitel 2.2) verwirklicht. Dies ermöglicht einen routinemäßigen Einsatz von aufwendigen CC-Näherungsverfahren zur Ermittlung von Eigenschaften einer Reihe von Molekülen, so daß die Ergebnisse auch statistisch bewertet werden können.

⁹vgl. Abb. 4.1

Zu den ausgewählten chemischen Verbindungen, die untersucht werden, gehören auch offenschalige Moleküle. Die Untersuchung dieser gestaltet sich im Vergleich zu geschlossenschaligen Molekülen schwieriger, wie bereits in Kapitel 3 deutlich geworden ist. Deshalb sollte die Leistungsfähigkeit des vorgestellten Additionsschemas auch für offenschalige Moleküle überprüft werden.

4.2 Additionsschemata für Strukturparameter

4.2.1 Theorie

Energie

Zunächst wird die Gesamtenergie als Summe verschiedener Energiebeiträge dargestellt. Anschließend werden an den Rechenaufwand des jeweiligen Beitrags angepasste Basissätze ausgewählt. Folgendes Additionsschema für die verschiedenen Energiebeiträge wird hier verwendet:

$$E_{\text{Total}} = E(\text{HF-SCF}/A) + \Delta E(\text{CCSD}(\text{T})/B) + \Delta E(\text{CCSDT}/C) \\ + \Delta E(\text{CCSDTQ}/D) + \Delta E(\text{core}/E) . \quad (4.3)$$

Ausgangspunkt ist die Hartree-Fock-Energie $E(\text{HF-SCF}/A)$, berechnet mit Hilfe einer Basis A . Der zweite Beitrag symbolisiert die Energiedifferenz einer CCSD(T)-Rechnung und der entsprechenden Hartree-Fock Energie unter Verwendung des Basissatzes B :

$$\Delta E(\text{CCSD}(\text{T})/B) = E(\text{CCSD}(\text{T})/B) - E(\text{HF-SCF}/B) . \quad (4.4)$$

Der Effekt der vollständigen Berücksichtigung von Dreifachanregungen (CCSDT) zur Energie im Vergleich zur störungstheoretischen Abschätzung auf CCSD(T)-Niveau geht über

$$\Delta E(\text{CCSDT}/C) = E(\text{CCSDT}/C) - E(\text{CCSD}(\text{T})/C) \quad (4.5)$$

unter Einsatz des Basissatzes C ein. Vierfachanregungen werden mit Hilfe des vierten Beitrags in Gl. (4.3) berücksichtigt:

$$\Delta E(\text{CCSDTQ}/D) = E(\text{CCSDTQ}/D) - E(\text{CCSDT}/D) . \quad (4.6)$$

Hinzu kommen noch die vorher vernachlässigten Innerschaleneffekte. Alle Beiträge sind bisher innerhalb einer sogenannten *frozen-core*-Näherung (fc) bestimmt, wobei

nur die Korrelation von Valenzelektronen berücksichtigt wird. Die fehlende Inner-schalen-Elektronenkorrelation kann mit Hilfe aufwendiger sogenannter *All-electron*-Berechnungen (ae) ermittelt werden, welche Korrelationseffekte aller Elektronen einbeziehen. Der resultierende *core*-Beitrag zur Gesamtenergie ist hier als die Differenz der Ergebnisse beider Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau definiert:

$$\Delta E(\text{core}/E) = E_{\text{ae}}(\text{CCSD(T)}/E) - E_{\text{fc}}(\text{CCSD(T)}/E) . \quad (4.7)$$

Eine speziell für die Beschreibung von Innerschalenkorrelationseffekten konstruierte Basis E wird dabei verwendet.

Die Extrapolationsreihe E_{Total} kann beliebig erweitert werden z. B. um Beiträge, welche höhere Anregungen im Clusteroperator berücksichtigen. Zusätzlich werden im Rahmen dieser Arbeit für einige Testmoleküle auch Fünffachanregungsbeiträge bestimmt. Die hier vernachlässigten relativistischen Effekte oder Beiträge welche Fehler der Born-Oppenheimer-Näherung korrigieren, könnten ebenfalls einfach in das Additionsschema integriert werden [41].

Gradient

Aufbauend auf Gl. (4.3) wird der „Gesamtgradient“ aus der Summe aller Einzelableitungen bzgl. der Störung x definiert:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\text{Total}}}{dx} = & \frac{dE(\text{HF-SCF}/A)}{dx} + \frac{d\Delta E(\text{CCSD(T)}/B)}{dx} + \frac{d\Delta E(\text{CCSDT}/C)}{dx} \\ & + \frac{d\Delta E(\text{CCSDTQ}/D)}{dx} + \frac{d\Delta E(\text{core}/E)}{dx} . \end{aligned} \quad (4.8)$$

Analog zu Gl. (4.6) entspricht z. B. der Gradientenbeitrag von Vierfachanregungen folgender Differenz:

$$\frac{d\Delta E(\text{CCSDTQ}/D)}{dx} = \frac{dE(\text{CCSDTQ}/D)}{dx} - \frac{dE(\text{CCSDT}/D)}{dx} . \quad (4.9)$$

Die Gradientenbeiträge des Additionsschemas berücksichtigt man sukzessive im Gesamtgradienten, um den jeweiligen Effekt des $\Delta\text{CCSD(T)}$ -, ΔCCSDT -, ΔCCSDTQ - oder Δcore -Beitrags zur Geometrie eines Moleküls beurteilen zu können. Innerhalb einer Geometrieoptimierung werden die unterschiedlichen Energieableitungen bzgl. der Kernkoordinaten an einer vorgegebenen Startgeometrie berechnet und zu einem Gesamtgradienten zusammengefaßt. An der sich aus dem Gesamtgradienten ergebende Geometrie werden in der nächsten Iteration alle Einzelbeiträge zum Gradienten neu berechnet, solange bis ein Energieminimum der Gesamtpotentialfläche erreicht ist.

Basissatzextrapolation

Der verbleibende Basissatzfehler der verschiedenen Beiträge soll durch die Kombination des Additionsschema mit Basissatzextrapolationstechniken verkleinert werden. Die Untersuchung dieser Effekte wird hier auf die größten Beiträge, d. h. HF-SCF- und CCSD(T)-Beiträge, beschränkt. Basissatzextrapolationen unter Verwendung kleiner Basissätze liefern häufig schlechtere Ergebnisse [78]. Da für CCSDT- und CCSDTQ-Berechnungen nur kleine Basissätze wie cc-pVDZ und cc-pVTZ zum Einsatz kommen können, wird von aufwendigen Extrapolationen mit zweifelhaften Ergebnissen für diese Beiträge Abstand genommen. Hinzu kommt, daß keine R12-Ergebnisse auf diesem Methodenlevel zur Überprüfung der Ergebnisse zur Verfügung stehen.

Energien aus Basissatzextrapolationen werden durch ein „ ∞ “ gekennzeichnet:

$$E_{\text{Total}} = E_{\infty}(\text{HF-SCF}) + \Delta E_{\infty}(\text{CCSD(T)}) + \Delta E(\text{CCSDT}/C) + \Delta E(\text{CCSDTQ}/D) + \Delta E(\text{core}/E) \quad (4.10)$$

$$\frac{dE_{\text{Total}}}{dx} = \frac{dE_{\infty}(\text{HF-SCF})}{dx} + \frac{d\Delta E_{\infty}(\text{CCSD(T)})}{dx} + \frac{d\Delta E(\text{CCSDT}/C)}{dx} + \frac{d\Delta E(\text{CCSDTQ}/D)}{dx} + \frac{d\Delta E(\text{core}/E)}{dx} \quad (4.11)$$

Für den Hartree-Fock-Beitrag wird ein 3-Parameter-Extrapolationsschema verwendet [158]:

$$E_{\infty}(\text{HF-SCF}) = E(\text{HF-SCF}/\text{cc-pVXZ}) + ae^{(-bX)} \quad (4.12)$$

Die unbekanntes Fitkonstanten a und b sowie die gesuchte Hartree-Fock-Energie im Basissatzlimit $E_{\infty}(\text{HF-SCF})$ können mit Hilfe dreier Hartree-Fock-Energien unter Verwendung unterschiedlicher cc-pVXZ Basissätze (cc-pVX₁Z, cc-pVX₂Z, cc-pVX₃Z) bestimmt werden. Die Kardinalzahlen X_1, X_2, X_3 stehen im Argument der Exponentialfunktion. Die Fitkonstante a ergibt sich dabei z. B. über

$$a = \frac{E_{\text{SCF}}(X_1) - E_{\text{SCF}}(X_2)}{e^{(-bX_1)} - e^{(-bX_2)}} \quad (4.13)$$

Die Unbekannte b wird über einen Newton-Raphson-Ansatz bestimmt. Durch Differenzieren des Ausdruckes (4.12) nach dem Störparameter x erhält man das Basissatzlimit des Hartree-Fock-Gradienten:

$$\frac{dE_{\infty}(\text{HF-SCF})}{dx} = \frac{dE(\text{HF-SCF}/\text{cc-pVXZ})}{dx} + \frac{da}{dx}e^{(-bX)} - \frac{db}{dx}aXe^{(-bX)} \quad (4.14)$$

Die drei darin vorkommenden unbekanntem Gradienten $dE_\infty(\text{HF-SCF})/dx$, da/dx und db/dx können mit Hilfe von $dE(\text{HF-SCF}/\text{cc-pVXZ})/dx$, welche mit drei unterschiedlichen Basissätzen ($\text{cc-pVX}_1\text{Z}$, $\text{cc-pVX}_2\text{Z}$ und $\text{cc-pVX}_3\text{Z}$)¹⁰ berechnet werden, z. B. aus:

$$\frac{dE_{\text{SCF}}(X_2)}{dx} - \frac{dE_{\text{SCF}}(X_1)}{dx} = \frac{da}{dx}(e^{-X_2b} - e^{-X_1b}) + \frac{db}{dx}a(-X_2e^{-X_2b} + X_1e^{-X_1b}) \quad (4.15)$$

$$\frac{dE_{\text{SCF}}(X_3)}{dx} - \frac{dE_{\text{SCF}}(X_1)}{dx} = \frac{da}{dx}(e^{-X_3b} - e^{-X_1b}) + \frac{db}{dx}a(-X_3e^{-X_3b} + X_1e^{-X_1b}) \quad (4.16)$$

bestimmt werden. Das Umformen des obigen Gleichungssystems liefert da/dx und db/dx , die in Gl. (4.14) eingesetzt werden können, um $dE_\infty(\text{HF-SCF})/dx$ zu erhalten.

Die Basissatzkonvergenz der Korrelationenergie kann durch ein 2-Parameter-Extrapolationsschema beschrieben werden [5, 155, 156]:

$$\Delta E_\infty(\text{CCSD(T)}) = \Delta E(\text{CCSD(T)}/\text{cc-pVXZ}) - \frac{c}{X^3}. \quad (4.17)$$

Zur Bestimmung des Basissatzlimits des Energiebeitrages von CCSD(T) sind aufgrund der zwei Unbekannten¹¹ nur zwei $\Delta E(\text{CCSD(T)}/\text{cc-pVXZ})$ -Ergebnisse unterschiedlicher Basissätze notwendig. Der extrapolierte Gradientenbeitrag $d\Delta E_\infty(\text{CCSD(T)})/dx$ aus Gl. (4.11) wird über

$$\frac{d\Delta E_\infty \text{CCSD(T)}}{dx} = \frac{d\Delta E(\text{CCSD(T)}/\text{cc-pVXZ})}{dx} - \frac{dc}{dx} \frac{1}{X^3} \quad (4.18)$$

mit

$$\frac{dc}{dx} = \left(\frac{d\Delta E(\text{CCSD(T)}/X_1)}{dx} - \frac{d\Delta E(\text{CCSD(T)}/X_2)}{dx} \right) \frac{X_1^3 X_2^3}{X_2^3 - X_1^3} \quad (4.19)$$

bestimmt.

¹⁰abkürzend mit $\frac{dE_{\text{SCF}}(X_1)}{dx}$, $\frac{dE_{\text{SCF}}(X_2)}{dx}$, $\frac{dE_{\text{SCF}}(X_3)}{dx}$ bezeichnet

¹¹Fitkonstante c und $\Delta E_\infty(\text{CCSD(T)})$

Wahl der Basissätze

Im vorgestellten Additionsschema kommen die bisher nicht genauer spezifizierten Basissätze A , B , C , D , E zum Einsatz. Für die Wahl dieser besteht die Einschränkung, daß die Berechnungen für alle Moleküle des Testsatzes durchführbar sein sollten. Aufgrund des Skalierungsverhaltens aus Tabelle 2.1 werden folgende Basissätze der Dunning-Hierarchie verwendet:

$$\begin{aligned} A &= \text{cc-pV6Z}, \quad B = \text{cc-pV6Z}, \quad C = \text{cc-pVTZ}, \\ D &= \text{cc-pVDZ} \quad \text{und} \quad E = \text{cc-pCVQZ}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Die cc-pVXZ *correlation-consistent polarized-valence*-Basissätze [146] sind besonders gut zur Beschreibung von Valenzelektronenkorrelation geeignet. Der *core*-Beitrag wird mit Hilfe eines cc-pCVXZ -Basissatzes [163] bestimmt, da dieser zusätzliche Basisfunktionen zur besseren Beschreibung von Innerschaleneffekten enthält. Zusätzlich werden für einige kleine Moleküle des Testsatzes Fünffachanregungsbeiträge (CCSDTQP) unter Verwendung einer cc-pVDZ -Basis untersucht. Für die 3-Parameter-Basissatzextrapolationen des HF-SCF-Beitrages nach Gl. (4.14) werden die Basissatzkombinationen

$$\text{HF-SCF}/345 : X_1 = \text{cc-pVTZ}, X_2 = \text{cc-pVQZ}, X_3 = \text{cc-pV5Z} \quad (4.21)$$

$$\text{HF-SCF}/456 : X_1 = \text{cc-pVQZ}, X_2 = \text{cc-pV5Z}, X_3 = \text{cc-pV6Z} \quad (4.22)$$

getestet. Für die Basissatzextrapolation des CCSD(T)-Beitrag aus Gl. (4.18) werden folgende Basissatzkombinationen :

$$\text{CCSD(T)}/34 : X_1 = \text{cc-pVTZ}, X_2 = \text{cc-pVQZ} \quad (4.23)$$

$$\text{CCSD(T)}/45 : X_1 = \text{cc-pVQZ}, X_2 = \text{cc-pV5Z} \quad (4.24)$$

$$\text{CCSD(T)}/56 : X_1 = \text{cc-pV5Z}, X_3 = \text{cc-pV6Z} \quad (4.25)$$

untersucht. Die verwendeten Basissätze werden abkürzend durch ihre Kardinalzahl X symbolisiert. Die hier verwendete Notation $\text{CCSD(T)}/56$ bedeutet z. B., daß Energie und Gradient des CCSD(T) -Beitrages mit Hilfe der Basissätze cc-pV5Z und cc-pV6Z extrapoliert werden. CCSD(T) -Gleichgewichtsgeometrien aus Basissatzextrapolationen werden hier mit CCSD(T) -R12-Ergebnissen von Klopper [173] verglichen.¹² Die Auswertung der Ergebnisse in Kapitel 4.2.2 begründet die Entscheidung, die Ergebnisse von Gl. (4.11) unter Einsatz von $\text{HF-SCF}/56$ - bzw. $\text{CCSD(T)}/56$ -Basissatzextrapolationen zu bestimmen.

¹²Die Berechnung der CCSD(T) -R12-Geometrie wurden an mindestens 5 Gridpunkten pro Freiheitsgrad um die auf $\text{CCSD(T)}/\text{cc-pV6Z}$ -Level optimierten Gleichgewichtsgeometrien aus Ref. [87] mit Hilfe des DIRCCR12-OS-Programms [170] unter Verwendung der Basis 19s14p8d6f4g3h2i [174] von D. Tew und W. Klopper (Universität Karlsruhe) durchgeführt.

Testsatz

Der verwendete Testsatz umfaßt 12 geschlossenschalige Moleküle (HF, H₂O, CH₂(¹A₁), NH₃, CH₄, CO, N₂, F₂, HCN, HNC, HCCH, CO₂) und 5 offenschalige Moleküle (OH(²Π), CN(²Σ⁺), NH₂(²B₁), CH₂(³B₁), NO(²Π)). Alle diese Moleküle sind aus Atomen der ersten Periode aufgebaut.

Experimentelle Gleichgewichtsgeometrien für die untersuchten offenschaligen Moleküle sind Ref. [175] entnommen. Als Referenzfunktion für die CC-Wellenfunktion kommen für offenschalige Moleküle ROHF-Funktionen zum Einsatz [126, 176], da diese wie in Kapitel 3 diskutiert, gut zur Beschreibung offenschaliger Systeme [177–179] geeignet sind. Berechnete r_e -Geometrien geschlossenschaliger Moleküle werden mit den in Kapitel 2.3 vorgestellten empirischen Gleichgewichtsgeometrien aus Ref. [122] verglichen. Die besten hier bestimmen Ergebnisse unter Berücksichtigung aller Gradientenbeiträge in (4.8) werden mit den experimentellen Geometrien verglichen.

Es kommt ein neu entwickeltes Treiberprogramm für das Additionsschema zum Einsatz, um die vielen einzelnen Rechnungen einer Iteration zu kontrollieren und zu automatisieren.

Statistik

Die Ergebnisse werden analog zu Ref. [44] statistisch analysiert. Aus Berechnungen von n -Bindungsabständen mit einer Abweichung von Δ_i zum experimentellen bzw. R12-Ergebnis folgt ein mittlerer Fehler $\bar{\Delta}$,

$$\bar{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_i, \quad (4.26)$$

ein mittlerer absoluter Fehler $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$,

$$\bar{\Delta}_{\text{abs}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta_i|, \quad (4.27)$$

ein maximaler absoluter Fehler Δ_{max}

$$\Delta_{\text{max}} = \max_i |\Delta_i|, \quad (4.28)$$

und eine Standardabweichung Δ_{std} von

$$\Delta_{\text{std}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta_i - \bar{\Delta})^2} . \quad (4.29)$$

Die in den folgenden Abbildungen dargestellten Normalverteilungen basieren auf der Formel

$$\rho(R) = N_c \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{R - \bar{\Delta}}{\Delta_{\text{std}}} \right)^2 \right] \quad (4.30)$$

mit N_c als Normierungskonstante.

4.2.2 Auswertung: Diskussion der einzelnen Beiträge zum Additionsschema

Konvergenz zum Hartree-Fock-Basissatzlimit

Die in Kapitel 2.1.1 beschriebene HF-SCF-Methode liefert bei Geometrieoptimierungen nur qualitativ gute Ergebnisse für Bindungsabstände und Bindungswinkel [5]. Vergleicht man die in Tabelle 4.1 zusammengefaßten Ergebnisse mit den experimentellen Strukturparametern aus Tabelle 4.5, ergeben sich Abweichungen im Pikometer-Bereich. Die HF-SCF-Methode stellt den Ausgangspunkt des Additionsschemas dar. Es sollte überprüft werden, ob das Basissatzlimit dieses größten Beitrages zum Gradienten erreicht ist oder ob die Basissatzkonvergenz mit Hilfe der 3-Parameter-Basissatzextrapolation nach Gl. (4.14) noch verbessert werden kann. Die nichtextrapolierten Ergebnisse in Tabelle 4.1 zeigen in der Regel eine Verkürzung der Bindungslängen beim Übergang zu größeren Basissätzen. Eine Basissatzextrapolation HF-SCF/345 liefert längere Bindungsabstände und leicht größere Winkel als HF-SCF/Q56. In Tabelle 4.2 sind die statistischen Fehler der nichtextrapolierten HF-SCF/cc-pVQZ, HF-SCF/cc-pV5Z und HF-SCF/cc-pV6Z-Geometrien gegenüber den basissatzextrapolierten Ergebnissen von HF-SCF/Q56 angegeben. Eine gleichmäßige Konvergenz nichtextrapolierten Ergebnisse hin zu den Ergebnissen der HF-SCF/Q56 Gleichgewichtsgeometrien ist zu beobachten. HF-SCF/cc-pV6Z-Strukturparameter sind nahezu identisch mit denen einer HF-SCF/Q56-Berechnung. Die Abweichungen betragen im Mittel weniger als 0.001 pm und zeigen, daß HF-SCF/cc-pV6Z-Geometrien nur mit einem sehr kleinen Basissatzfehler belastet sind. Hartree-Fock-Geometrieoptimierungen sind für den ausgewählten Testsatz mit einer ausreichend großen Basis wie cc-pV6Z durchführbar. Basissatzextrapolationen sind daher für diesen Beitrag nicht notwendig [78]. Im weiteren werden die Ergebnisse des Additionsschemas mit und ohne Basissatzextrapolation des HF-SCF-Beitrages angegeben.

Tabelle 4.1: Strukturparameter (Abstände in pm, Winkel in Grad) auf HF-SCF-Niveau unter Einsatz von cc-pVQZ-, cc-pV5Z-, cc-pV6Z-Basissätzen und 3-Parameter-Basissatzextrapolationen.^a

Molekül		HF-SCF/Q	HF-SCF/5	HF-SCF/6	HF-SCF/TQ5	HF-SCF/Q56
HF	$r(\text{HF})$	89.690	89.695	89.698	89.717	89.699
H ₂ O	$r(\text{OH})$	93.960	93.957	93.958	93.971	93.959
	$\angle(\text{HOH})$	106.222	106.328	106.336	106.396	106.336
NH ₃	$r(\text{NH})$	99.802	99.775	99.771	99.765	99.771
	$\angle(\text{HNN})$	107.909	108.114	108.152	108.288	108.160
CH ₄	$r(\text{CH})$	108.153	108.140	108.138	108.136	108.137
CH ₂	$r(\text{CH})$	109.463	109.436	109.431	109.426	109.430
	$\angle(\text{HCH})$	103.720	103.790	103.797	103.829	103.798
N ₂	$r(\text{NN})$	106.558	106.541	106.538	106.542	106.537
F ₂	$r(\text{FF})$	132.747	132.667	132.645	132.618	132.640
CO	$r(\text{CO})$	110.199	110.183	110.180	110.189	110.179
HCN	$r(\text{CN})$	112.333	112.322	112.320	112.325	112.319
	$r(\text{CH})$	105.697	105.691	105.689	105.684	105.688
HNC	$r(\text{NC})$	114.413	114.407	114.403	114.414	114.402
	$r(\text{NH})$	98.165	98.168	98.168	98.171	98.168
HCCH	$r(\text{CC})$	117.917	117.918	117.916	117.926	117.916
	$r(\text{CH})$	105.400	105.394	105.392	105.390	105.391
CO ₂	$r(\text{CO})$	113.448	113.440	113.438	113.448	113.437
OH (² Π)	$r(\text{OH})$	94.948	94.947	94.947	94.962	94.947
NH ₂ (² B ₁)	$r(\text{NH})$	100.775	100.757	100.755	100.756	100.754
	$\angle(\text{HNN})$	104.663	104.776	104.789	104.849	104.791
CH ₂ (³ B ₁)	$r(\text{CH})$	106.951	106.936	106.934	106.932	106.933
	$\angle(\text{HCH})$	129.473	129.485	129.485	129.492	129.485
CN (² Σ ⁺)	$r(\text{CN})$	112.731	112.717	112.715	112.719	112.715
NO (² Π)	$r(\text{NO})$	111.252	111.227	111.223	111.226	111.223

^a Die verwendeten Basissätze werden durch ihre Kardinalzahl X symbolisiert.

Tabelle 4.2: Statistik der Abweichungen der HF-SCF-Bindungslängen (unter Verwendung von cc-pVQZ-, cc-pV5Z-, cc-pV6Z-Basissätzen) des Testsets von basisatzextrapolierten HF-SCF/Q56-Ergebnissen (in pm).

Methode	$\bar{\Delta}$	$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	Δ_{max}	Δ_{std}
HF-SCF/cc-pVQZ	0.0179	0.0192	0.1075	0.0240
HF-SCF/cc-pV5Z	0.0037	0.0042	0.0271	0.0060
HF-SCF/cc-pV6Z	0.0007	0.0008	0.0052	0.0011

$\Delta\text{CCSD(T)}$ -Beiträge

Als erster und größter Korrelationsbeitrag des Additionsschemas wird nach Gl. (4.8) der Gradient von Gl. (4.4) zum HF-SCF-Gradienten addiert. Die Auswirkungen dieses $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Beitrages auf die ermittelten Strukturparameter werden zunächst für Ergebnisse ohne den Einsatz von Basissatzextrapolation (4.8) diskutiert. Die in Tabelle 4.3 aufgeführten CCSD(T)-Gleichgewichtsgeometrien zeigen, daß sich die berechneten Bindungsabstände von cc-pVQZ über cc-pV5Z hin zu cc-pV6Z in der

Regel verkleinern. Die meisten Bindungslängen werden im Vergleich zu den experimentellen Werten¹³ zu lang vorhergesagt. Die Normalverteilung in Abb. 4.3 zeigt eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment bei Verwendung größerer Basissätze. Statistische Analysen aus der Literatur zeigen, daß CCSD(T)-Methoden mit Hilfe einer ausreichend großen Basis eine Genauigkeit von 0.1 pm bis 0.2 pm für die zu bestimmenden Bindungslängen erreichen [143]. Dies entspricht den hier gemachten Beobachtungen. Der mittlere Fehler der HF-SCF/cc-pV6Z+ Δ CCSD(T)/cc-pV6Z-Ergebnisse aus Tabelle 4.6 bezüglich des Experiments beträgt $\overline{\Delta}=0.12$ pm.

Die Basissatzkonvergenz der berechneten CCSD(T)-Geometrien kann mit Hilfe der statistischen Ergebnisse in Tabelle 4.4 und Abb. 4.2 bewertet werden. Dort werden Bindungslängen mit bzw. ohne Einsatz von Basissatzextrapolationstechniken für den Δ CCSD(T)-Beitrag bestimmt und mit CCSD(T)-R12-Ergebnissen verglichen. Der Basissatzfehler Δ_i ist über die Differenz der berechneten Bindungslängen des einzelnen Moleküls r_i^{calc} (aufgeführt in Tabelle 4.3) und dessen r_i^{R12} -Geometrie¹⁴ am CCSD(T)-Basissatzlimit:

$$\Delta_{i12} = r_i^{\text{calc}} - r_i^{\text{R12}} \quad (4.31)$$

definiert. Nichtextrapolierte Bindungsabstände konvergieren systematisch zum Basissatzlimit, wie z. B. am mittleren Fehler $\overline{\Delta}$ (cc-pVQZ 0.08 pm, cc-pV5Z 0.03 pm, cc-pV6Z 0.02 pm) in Tabelle 4.4 bzw. Abb. 4.2 abzulesen ist.

Der Einsatz von 3-Parameter-Extrapolationen auf HF-SCF-Niveau¹⁵ wird nach Gl. (4.11) mit einer 2-Parameter-Basissatzextrapolation für den Δ CCSD(T)-Beitrag nach Gl. (4.18) kombiniert. Zum Einsatz kommen die verschiedenen Basissatzpaare aus (4.23)-(4.25). Ein Vergleich der Abweichungen vom Basissatzlimit von extrapolierten und nichtextrapolierten Ergebnissen mit gleichem rechentechnischen Aufwand bietet sich an.¹⁶ Dabei schneiden extrapolierte Bindungsabstände deutlich besser ab. Abb. 4.2 zeigt breitere Normalverteilungen im Falle von nichtextrapolierten Δ CCSD(T)-Beiträgen, d. h. die Ergebnisse für extrapolierte Bindungslängen streuen weniger stark. Der absolute Fehler $\overline{\Delta}_{\text{abs}}$ und die Standardabweichung Δ_{std} der Extrapolation mit cc-pV(X-1)Z und cc-pVXZ sind nur ein Drittel so groß wie die von nichtextrapolierten Bindungslängen auf CCSD(T)/cc-pVXZ-Niveau. Auch der absolute maximale Fehler wird durch Extrapolation reduziert, z. B. von 0.11 pm für CCSD(T)/cc-pV6Z auf 0.04 pm bei CCSD(T)/56-Berechnungen. Verantwortlich für

¹³(vgl. Tabelle 4.5)

¹⁴In Tabelle 4.3 als CCSD(T)-R12 gekennzeichnet

¹⁵unter Einsatz der Basissätze in (4.22)

¹⁶d. h. CCSD(T)/cc-pVQZ versus CCSD(T)/TQ, CCSD(T)/cc-pV5Z versus CCSD(T)/Q5 oder CCSD(T)/cc-pV6Z versus CCSD(T)/56

die größte Abweichung von den experimentellen Werten ist das F_2 -Molekül, welches in Kapitel 4.2.3 genauer untersucht wird.

Die hier gemachten Beobachtungen zeigen, daß die Basissatzkonvergenz durch Extrapolationen beschleunigt werden kann. Die Statistik favorisiert eine CCSD(T)/56-Extrapolation. Negative mittlere Fehler zeigen, daß Extrapolationen mit zu kleinen Basissätzen das Basissatzlimit unterschätzen. Dagegen spricht die geringe Breite der Normalverteilung von CCSD(T)/56-Ergebnissen in Abb. 4.2 für eine methodische, geringe Überschätzung der CCSD(T)-R12-Bindungslängen. Mit einer Standardabweichung von 0.009 pm, die sich bei einer Analyse ohne F_2 sogar noch einmal halbiert, liegt der verbleibende Basissatzfehler von CCSD(T)/56 im Rahmen der angestrebten Genauigkeit. Obwohl der mittlere Fehler aus CCSD(T)/Q5-Berechnungen mit -0.003 pm kleiner ist als $\bar{\Delta}$ aus CCSD(T)/56-Studien (0.008 pm), handelt es sich hierbei nur um einen durch Streuung hervorgerufenen Effekt. Der Unterschied zwischen mittlerem Fehler und mittlerem absolutem Fehler und die viel höhere Standardabweichung (0.02 pm) zeigen eine weniger systematische Abschätzung des Basissatzlimits durch CCSD(T)/Q5-Extrapolationen an. Im Folgenden werden daher nur Ergebnisse mit Beiträgen aus CCSD(T)/56-Extrapolationen diskutiert.

Unabhängig von der verwendeten Basissatzextrapolation liegen die Fehler der (HF-SCF + Δ CCSD(T))-Berechnungen im Vergleich mit dem Experiment nach Tabelle 4.6 eine Größenordnung höher als die angestrebte experimentelle Genauigkeit von 0.01 pm. Beiträge höherer Anregungen müssen berücksichtigt werden, um vorhergesagte Gleichgewichtsgeometrien zu verbessern. Nach den Gln. (4.8) bzw. (4.11) werden zu den Δ CCSD(T)-Korrelationsbeiträgen noch Innerschaleneffekte und Dreifach- bzw. Vierfachanregungen als zusätzliche Gradientenbeiträge betrachtet.

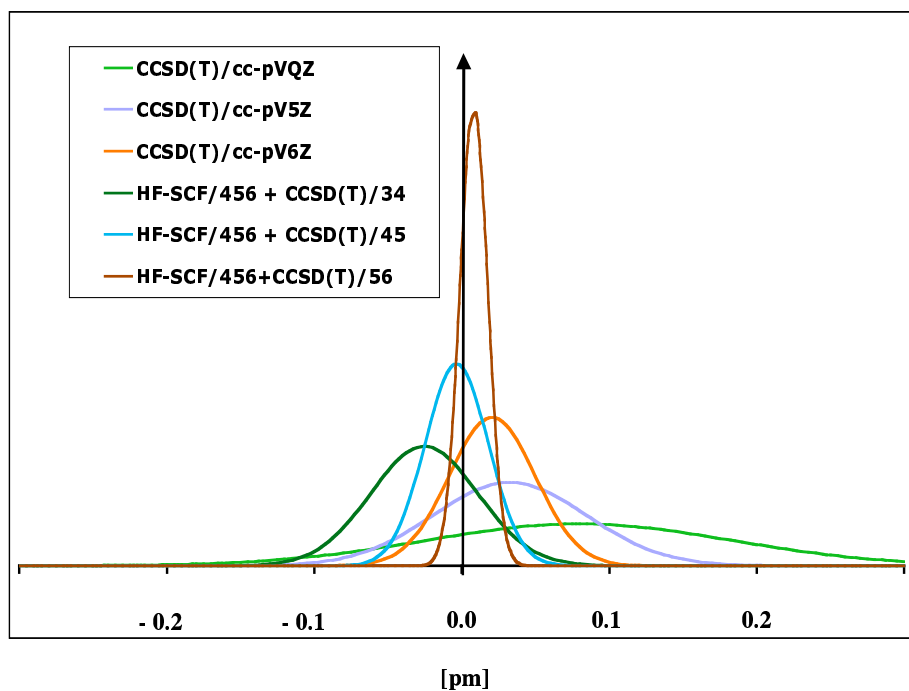
Tabelle 4.3: Bindungslängen (in pm) bestimmt mit Hilfe des Additionsschemas für Gradienten unter Berücksichtigung von HF-SCF und $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Beiträgen für verschiedene Basissätze und Basissatzextrapolationstechniken.^a Zum Vergleich werden die CCSD(T)-R12 -Bindungsabstände angegeben [173].

Molekül	HF-SCF/6 + $\Delta\text{CCSD(T)}/4$	HF-SCF/6 + $\Delta\text{CCSD(T)}/5$	HF-SCF/6 + $\Delta\text{CCSD(T)}/6$	HF-SCF/Q56 + $\Delta\text{CCSD(T)}/Q5$	HF-SCF/456 + $\Delta\text{CCSD(T)}/56$	CCSD(T)-R12
HF	91.622	91.675	91.704	91.728	91.738	91.722
H ₂ O	95.789	95.804	95.818	95.828	95.836	95.824
$\angle(\text{HOH})$	104.116	104.372	104.422	104.530	104.478	104.463
NH ₃	101.242	101.206	101.204	101.199	101.206	101.201
$\angle(\text{HINH})$	106.183	106.514	106.585	106.674	106.641	106.614
CH ₄	108.790	108.758	108.755	108.736	108.753	108.747
CH ₂	110.862	110.812	110.806	110.787	110.806	110.797
$\angle(\text{HCH})$	101.895	102.004	102.034	102.049	102.064	102.064
N ₂	110.029	109.944	109.919	109.871	109.888	109.881
F ₂	141.294	141.103	141.024	140.991	140.956	140.912
CO	113.139	113.073	113.050	113.016	113.021	113.016
HCN	115.644	115.564	115.537	115.487	115.502	115.497
$\tau(\text{CH})$	106.684	106.659	106.658	106.640	106.658	106.656
$\tau(\text{NC})$	117.200	117.133	117.108	117.061	117.077	117.074
$\tau(\text{NH})$	99.614	99.623	99.629	99.627	99.638	99.635
$\tau(\text{CC})$	120.648	120.570	120.546	120.483	120.513	120.511
$\tau(\text{CH})$	106.336	106.302	106.301	106.271	106.302	106.299
$\tau(\text{CO})$	116.263	116.207	116.184	116.154	116.156	116.150
CO ₂	96.961	96.981	96.994	97.003	97.013	97.001
OH (² Π)	102.501	102.473	102.472	102.464	102.474	102.467
NH ₂ (² B_1)	102.719	102.949	103.004	103.079	103.060	103.049
$\angle(\text{HINH})$	107.723	107.690	107.687	107.670	107.686	107.680
CH ₂ (³ B_1)	133.640	133.688	133.707	133.721	133.731	133.724
$\angle(\text{HCH})$	117.472	117.381	117.352	117.298	117.314	117.308
CN (² Σ^+)	115.276	115.191	115.163	115.117	115.121	115.120
NO (² Π)						

^a Die verwendeten Basissätze werden durch ihre Kardinalzahl X symbolisiert.

Tabelle 4.4: Fehlerstatistik verschiedener CCSD(T)-Bindungsabstände bezüglich des Basissatzlimits nach Gl. (4.31) (in pm).

Methode	$\bar{\Delta}$	$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	Δ_{max}	Δ_{std}
CCSD(T)/cc-pVQZ	0.07957	0.09913	0.38277	0.10343
CCSD(T)/TQ	-0.02541	0.03563	0.09365	0.03626
CCSD(T)/cc-pV5Z	0.03261	0.04245	0.19143	0.05196
CCSD(T)/Q5	-0.00346	0.01290	0.07883	0.02145
CCSD(T)/cc-pV6Z	0.02064	0.02431	0.11190	0.03085
CCSD(T)/56	0.00816	0.00816	0.04465	0.00940
CCSD(T)/56 ohne F ₂	0.00624	0.00624	0.01679	0.00393

Abbildung 4.2: Normalverteilungen der Abweichungen Δ_{i12} von verschiedenen CCSD(T)-Bindungslängen zum CCSD(T)-R12-Basissatzlimit definiert in Gl. (4.31).

Δ Core-Beiträge

Die zusätzliche Berücksichtigung des *core*-Beitrages (4.7) verkürzt alle untersuchten Bindungslängen wie Abb. 4.4 zeigt. Dies steht im Einklang mit früheren Untersuchungen [171]. Der individuelle Beitrag beläuft sich auf bis zu 0.18 pm für Einfachbindungen bis hin zu 0.3 pm bei Mehrfachbindungen. Die Übereinstimmung mit dem Experiment wird verbessert (vgl. Tabelle 4.6). Die mittlere Abweichung vom Experiment beträgt 0.05 pm. Abb. 4.3 zeigt eine unveränderte Streuung der Ergebnisse aufgrund der kaum veränderten Standardabweichung.¹⁷ Trotzdem ist zu vermuten, daß die guten Resultate von Innerschalenkorrelation berücksichtigenden CCSD(T)(ae)-Geometrien auf einer teilweisen Fehlerkompensation¹⁸ beruhen [122].

Δ CCSDT-Beiträge

Effekte von Dreifachanregungen im Clusteroperator, die in CCSD(T)-Berechnungen vernachlässigt werden, können mit Hilfe der Effekte des Gradientenbeitrages von

$$\frac{d\Delta E(\text{CCSDT}/C)}{dx} = \frac{dE(\text{CCSDT}/C)}{dx} - \frac{dE(\text{CCSD}(T)/C)}{dx} \quad (4.32)$$

abgeschätzt werden. Δ CCSDT-Beiträge im Gesamtgradienten verbessern die Gleichgewichtsgeometrien nur marginal gegenüber CCSD(T)(ae)-Berechnungen. Diese Beobachtung stimmt mit den Untersuchungen in den Referenzen [80, 171] überein. Nach Abb. 4.3 und 4.4 reduziert die vollständige Berücksichtigung der Dreifachanregungen die Bindungsabstände leicht. Die CCSD(T)-Methode überschätzt demnach Dreifachanregungseffekte geringfügig. Die größten Veränderungen ergeben sich für Mehrfachbindungen wie etwa im Falle des N₂-Moleküls mit -0.06 pm. Auch die Standardabweichung bleibt mit 0.09 pm fast identisch. Mit Hinsicht auf den höheren Rechenaufwand sind berechnete Gleichgewichtsgeometrien auf CCSDT-Niveau kostenintensiv und liefern keine entscheidenden Verbesserungen der Ergebnisse.

Δ CCSDTQ-Beiträge

Wird der Beitrag der Vierfachanregungen (4.9) im Additionsschema mit berücksichtigt, ergibt sich der in Gl. (4.8) definierte Gradient. Bindungsverlängerungen um einige Zehntel Pikometer sind im Vergleich zu Berechnungen ohne Vierfachanregungen zu beobachten (siehe Abb. 4.4). Diese bringen die Strukturparameter in

¹⁷(0.10 pm HF-SCF/cc-pV6Z+CCSD(T)/cc-pV6Z und 0.08 pm HF-SCF/cc-pV6Z+CCSD(T)/cc-pV6Z+ *core*/cc-pCVQZ)

¹⁸Bindungslängen werden aufgrund der fehlenden Elektronenkorrelationseffekte zu kurz vorhergesagt. Kombiniert mit dem verbleibenden Basissatzfehler des CCSD(T)-Beitrages, welcher Bindungsabstände überschätzt, kommt es zu Fehlerkompensationen.

sehr guten Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Der kleine mittlere Fehler der Gleichgewichtsabstände des Testsatzes von -0.002 pm in Tabelle 4.6 zusammen mit der geringen Streuung der Ergebnisse¹⁹ demonstriert die hohe Qualität der Berechnungen. Mehrfachbindungen verlängern sich um 0.1 pm bis 0.2 pm, wie aus Abb. 4.4 abzulesen ist. Der Einfluß von Vierfacherregungen auf Einfachbindungen ist deutlich geringer und liegt in der Regel unter 0.1 pm. Die größte Korrektur durch Vierfacherregungen erfährt mit $+0.3$ pm die Bindungslänge des F_2 -Moleküls.

Auch die Abweichung zum experimentellen Wert ist für das F_2 -Molekül am größten. Es handelt sich bei F_2 demnach um einen Problemfall. Daher sind in Tabelle 4.6 auch alle statistischen Werte für den Testsatz ohne das F_2 -Molekül aufgeführt. Diese weisen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment auf.

Wird der Gesamtgradient des Additionsschemas nach Gl. (4.11) ermittelt²⁰, vergrößern sich die Abweichungen zum Experiment (vgl. Tabelle 4.5 und 4.6). Die durch Basissatzextrapolation verkürzten Bindungslängen auf CCSD(T)/56-Niveau verlagern den mittleren Fehler in Tabelle 4.6 von -0.002 pm ohne Extrapolation auf -0.014 pm mit Extrapolation.

Mit Hilfe des verbleibenden Basissatzfehlers Δ_{i12} des CCSD(T)/56-Beitrages nach Gl. (4.31) soll der Einfluß dieses Fehlers auf das Endergebnis analysiert werden. Wie in Tabelle 4.6 zu sehen, vergrößert sich der mittlere Fehler zum Experiment (von -0.014 pm auf -0.022 pm) wie auch die Standardabweichung (von 0.047 pm auf 0.054 pm) und der maximale absolute Fehler weiter, wenn der Basissatzfehler Δ_{i12} zum Ergebnis der Berechnungen $HF\text{-}SCF/Q56 + \Delta_{CCSD(T)/56} + \Delta_{core/cc\text{-}pCVQZ} + \Delta_{CCSDT/cc\text{-}pVTZ} + \Delta_{CCSDTQ/cc\text{-}pVDZ}$ dazu addiert wird. Der Unterschied zwischen den Endresultaten unter Einbeziehung von Δ_{i12} und ohne Berücksichtigung von Δ_{i12} verkleinert sich, wenn in der Statistik der Bindungsabstand des Fluor-Moleküls vernachlässigt wird. Trotzdem schneidet das Additionsschema ohne Basissatzextrapolation besser ab. Die Gründe dafür können vielfältig sein. Die spektroskopische Genauigkeit von 0.01 pm, die für die experimentellen Vergleichswerte angenommen wird, ist womöglich nicht für alle untersuchten Moleküle gegeben. Der Einfluß von bisher vernachlässigten Beiträgen zum Gesamtgradienten wie z. B. höhere Anregungen im Clusteroperator sollte in diesem Zusammenhang ebenfalls diskutiert werden. Anhand einiger weniger kleiner Moleküle des Testsatzes läßt sich dies anhand von Fünffacherregungen analysieren.

¹⁹vgl. Abb. 4.2 und $\Delta_{std} = 0.04$ pm

²⁰d. h. unter Einsatz von Basissatzextrapolationstechniken für die HF-SCF- und CCSD(T)-Gradienten mit den Basissätzen aus Gln. (4.22) und (4.25)

Tabelle 4.5: Berechnete Strukturparameter (Bindungslängen in pm, Winkel in Grad) im Vergleich mit dem Experiment.^a

Molekül	HF-SCF/cc-pV6Z + Δ CCSD(T)/cc-pV6Z + Δ core(cc-pCVQZ)	HF-SCF/cc-pV6Z + Δ CCSD(T)/cc-pV6Z + Δ core(cc-pCVQZ)	HF-SCF/cc-pV6Z + Δ CCSD(T)/cc-pV6Z + Δ core(cc-pCVQZ)	HF-SCF/cc-pV6Z + Δ CCSD(T)/cc-pV6Z + Δ core(cc-pCVQZ)	HF-SCF/cc-pV6Z + Δ CCSD(T)/56 + Δ core(cc-pCVQZ)	Exp. ^a
HF	91.646	91.646	91.674	91.708	91.69	91.69
H ₂ O	r(OH) 95.731	r(OH) 95.727	r(OH) 95.756	r(OH) 95.775	r(OH) 95.75	95.75
	\angle (HOH) 104.538	\angle (HOH) 104.547	\angle (HOH) 104.525	\angle (HOH) 104.581	\angle (HOH) 104.51	104.51
NH ₃	r(NH) 101.074	r(NH) 101.075	r(NH) 101.092	r(NH) 101.094	r(NH) 101.16	101.16
	\angle (HNH) 106.764	\angle (HNH) 106.763	\angle (HNH) 106.758	\angle (HNH) 106.815	\angle (HNH) 106.815	107.25
CH ₄	r(CH) 108.605	r(CH) 108.613	r(CH) 108.617	r(CH) 108.615	r(CH) 108.615	108.59
CH ₂	r(CH) 110.621	r(CH) 110.604	r(CH) 110.607	r(CH) 110.606	r(CH) 110.606	110.63
	\angle (HCH) 102.164	\angle (HCH) 102.348	\angle (HCH) 102.374	\angle (HCH) 102.405	\angle (HCH) 102.44	102.44
N ₂	r(NN) 109.723	r(NN) 109.662	r(NN) 109.782	r(NN) 109.751	r(NN) 109.77	109.77
F ₂	r(FF) 140.887	r(FF) 140.853	r(FF) 141.146	r(FF) 141.078	r(FF) 141.24	141.24
CO	r(CO) 112.827	r(CO) 112.817	r(CO) 112.871	r(CO) 112.843	r(CO) 112.84	112.84
HCN	r(CN) 115.301	r(CN) 115.244	r(CN) 115.354	r(CN) 115.319	r(CN) 115.34	115.34
	r(CH) 106.528	r(CH) 106.516	r(CH) 106.519	r(CH) 106.519	r(CH) 106.53	106.53
HNC	r(NC) 116.860	r(NC) 116.843	r(NC) 116.900	r(NC) 116.869	r(NC) 116.87	116.87
	r(NH) 99.532	r(NH) 99.508	r(NH) 99.531	r(NH) 99.539	r(NH) 99.49	99.49
HCCH	r(CC) 120.294	r(CC) 120.253	r(CC) 120.336	r(CC) 120.304	r(CC) 120.37	120.37
	r(CH) 106.179	r(CH) 106.165	r(CH) 106.165	r(CH) 106.166	r(CH) 106.17	106.17
CO ₂	r(CO) 115.981	r(CO) 115.960	r(CO) 116.034	r(CO) 116.006	r(CO) 116.01	116.01
OH (² Π)	r(OH) 96.913	r(OH) 96.926	r(OH) 96.951	r(OH) 96.970	r(OH) 96.97	96.97
NH ₂ (² B ₁)	r(NH) 102.347	r(NH) 102.362	r(NH) 102.380	r(NH) 102.382	r(NH) 102.40	102.40
	\angle (HNH) 103.132	\angle (HNH) 103.121	\angle (HNH) 103.110	\angle (HNH) 103.166	\angle (HNH) 103.40	103.40
CH ₂ (³ B ₁)	r(CH) 107.536	r(CH) 107.559	r(CH) 107.566	r(CH) 107.565	r(CH) 107.53	107.53
	\angle (HCH) 133.872	\angle (HCH) 133.880	\angle (HCH) 133.894	\angle (HCH) 133.919	\angle (HCH) 133.93	133.93
CN (² Σ ⁺)	r(CN) 117.096	r(CN) 117.008	r(CN) 117.179	r(CN) 117.141	r(CN) 117.18	117.18
NO (² Π)	r(NO) 114.969	r(NO) 114.960	r(NO) 115.075	r(NO) 115.036	r(NO) 115.08	115.08

^a Experimentelle Werte sind den Referenzen [122] und [175] entnommen.

Tabelle 4.6: Statistik der Abweichungen der berechneten Bindungslängen zum Experiment (in pm).

Methode	$\bar{\Delta}$	$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	Δ_{max}	Δ_{std}
HF-SCF/cc-pV6Z	-2.366	2.366	8.600	1.821
HF-SCF/Q56	-2.363	2.366	8.600	1.825
HF-SCF/cc-pV6Z + $\Delta_{\text{CCSD(T)}/\text{cc-pV6Z}}$	0.117	0.139	0.238	0.101
HF-SCF/Q56+ $\Delta_{\text{CCSD(T)}/56}$	0.103	0.132	0.284	0.104
HF-SCF/6+ $\Delta_{\text{CCSD(T)}/6}$ + $\Delta_{\text{core}/\text{cc-pCVQZ}}$	-0.046	0.057	0.353	0.084
HF-SCF/6 + $\Delta_{\text{CCSD(T)}/6}$ + $\Delta_{\text{core}/\text{cc-pCVQZ}}$ + $\Delta_{\text{CCSDT}/3}$	-0.063	0.074	0.387	0.094
HF-SCF/6+ $\Delta_{\text{CCSD(T)}/6}$ + $\Delta_{\text{core}/\text{cc-pCVQZ}}$ + $\Delta_{\text{CCSDT}/3}$ + $\Delta_{\text{CCSDTQ}/2}$	-0.002	0.027	0.094	0.036
HF-SCF/Q56 + $\Delta_{\text{CCSD(T)}/56}$ + $\Delta_{\text{core}/\text{cc-pCVQZ}}$ + $\Delta_{\text{CCSDT}/3}$ + $\Delta_{\text{CCSDTQ}/2}$	-0.014	0.033	0.162	0.047
HF-SCF/Q56 + $\Delta_{\text{CCSD(T)}/56}$ - Δ_{112}^b + $\Delta_{\text{core}/\text{cc-pCVQZ}}$ + $\Delta_{\text{CCSDT}/3}$ + $\Delta_{\text{CCSDTQ}/2}$	-0.022	0.036	0.206	0.054
HF-SCF/6+ $\Delta_{\text{CCSD(T)}/6}$ + $\Delta_{\text{core}/\text{cc-pCVQZ}}$ + $\Delta_{\text{CCSDT}/3}$ + $\Delta_{\text{CCSDTQ}/2}$ ohne F₂	0.003	0.024	0.068	0.029
HF-SCF/Q56 + $\Delta_{\text{CCSD(T)}/56}$ + $\Delta_{\text{core}/\text{cc-pCVQZ}}$ + $\Delta_{\text{CCSDT}/3}$ + $\Delta_{\text{CCSDTQ}/2}$ ohne F₂	-0.006	0.027	0.067	0.033
HF-SCF/Q56 + $\Delta_{\text{CCSD(T)}/56}$ - Δ_{112}^b + $\Delta_{\text{core}/\text{cc-pCVQZ}}$ + $\Delta_{\text{CCSDT}/3}$ + $\Delta_{\text{CCSDTQ}/2}$ ohne F₂	-0.013	0.027	0.072	0.034

^b Der verbleibende Basissatzfehler Δ_{112} wird nach Gl. (4.31) aus der Differenz von CCSD(T)/56 und CCSD(T)-R12 Ergebnissen berechnet.

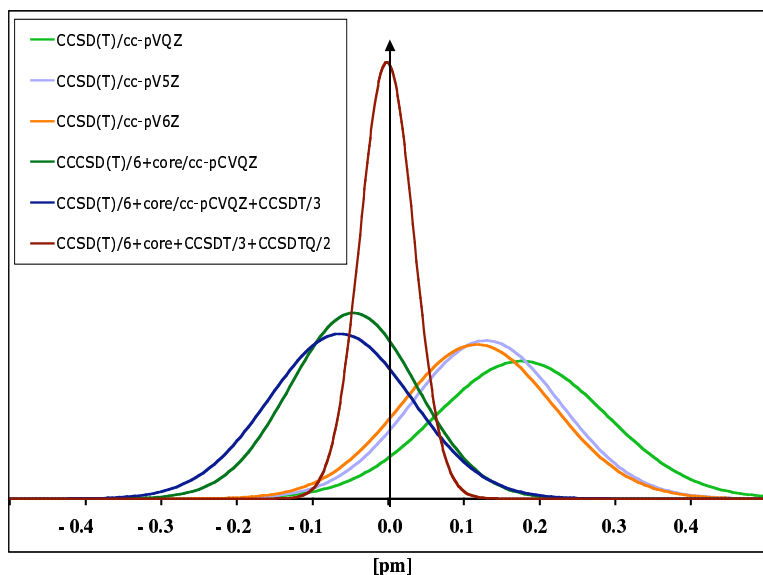


Abbildung 4.3: Normalverteilung der Abweichung der berechneten Bindungslängen von den experimentell bestimmten Abständen. Die Verteilung wird nach Gl. (4.30) mit Hilfe des Mittelwertes der Fehler und der Standardabweichung aus Tabelle 4.6 bestimmt.

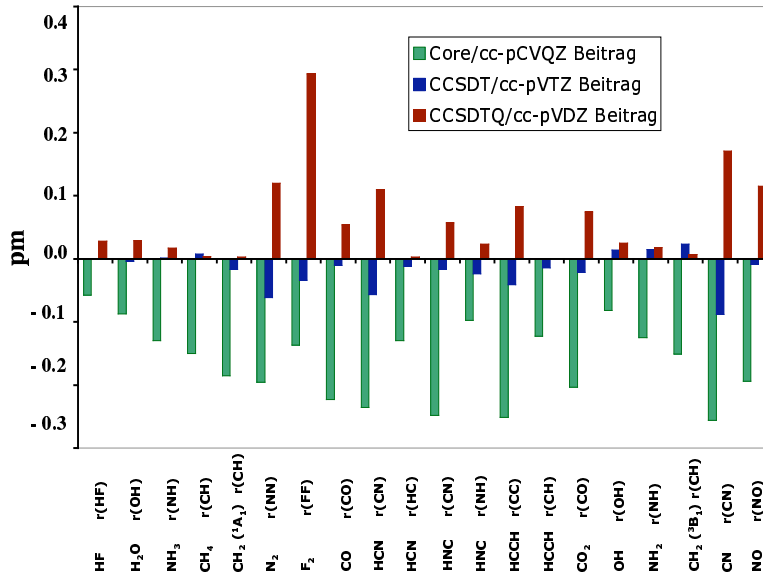


Abbildung 4.4: Einzelbeiträge der verschiedenen Korrelationseffekte zu den berechneten Bindungslängen in pm.

Fünffachanregungen

Zusätzlich zu den Beiträgen in Gl. (4.8) werden für einige kleine Moleküle Fünffachanregungen im Gradienten berücksichtigt:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\text{Total}}}{dx} = & \frac{dE(\text{HF-SCF}/A)}{dx} + \frac{d\Delta E(\text{CCSD}(T)/B)}{dx} + \frac{d\Delta E(\text{CCSDT}/C)}{dx} \\ & + \frac{d\Delta E(\text{CCSDTQ}/D)}{dx} + \frac{d\Delta E(\text{CCSDTQP}/D)}{dx} + \frac{d\Delta E(\text{core}/E)}{dx}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Die Ergebnisse unter Verwendung einer cc-pVDZ-Basis für CCSDTQP-Berechnungen sind in Tabelle 4.7 zusammengefaßt. Im Vergleich zu Vierfachanregungen sind die Auswirkungen von Fünffachanregungen $\Delta\text{CCSDTQP}/\text{cc-pVDZ}$ auf die Geometrie um etwa eine Größenordnung kleiner. Die angegebenen Veränderungen der Bindungsabstände durch diesen zusätzlichen Beitrag liegen im Zehntel-Pikometerbereich-Bereich bei Mehrfachbindungen sowie F_2 und sind kleiner als 0.001 pm für Einfachbindungen. Diese Resultate lassen den Schluß zu, daß höhere Anregungen unwesentliche Beiträge im Vergleich zu anderen Fehlerquellen liefern. So ist z. B. der verbleibende Basissatzfehler der hier berücksichtigten Beiträge größer. Für eine weitere Verbesserung des Additionsschemas sollte man sich daher nicht auf eine Verkleinerung des N -Elektronenfehlers durch noch höhere Anregungen konzentrieren, sondern die Basissatzkonvergenz der vorhandenen Beiträge verbessern.

Tabelle 4.7: Strukturparameter mit zusätzlicher Berücksichtigung von Fünffachanregungen (HF-SCF/6 + $\Delta\text{CCSD}(T)/6$ + $\Delta\text{core}/\text{cc-pCVQZ}$ + $\Delta\text{CCSDT}/3$ + $\Delta\text{CCSDTQ}/2$ + $\Delta\text{CCSDTQP}/2$) nach Gl. (4.33) in pm bzw. Grad. Der Unterschied zwischen den Bindungslängen aus Gl. (4.8) aus Tabelle 4.5 und den hier angegebenen über Gl. (4.8) bestimmten sind als CCSDTQP-Beitrag aufgeführt.^a

Molekül		HF-SCF/6 + $\Delta\text{CCSD}(T)/6$ + $\Delta\text{core}/\text{cc-pCVQZ}$ + $\Delta\text{CCSDT}/3$ + $\Delta\text{CCSDTQ}/2$ + $\Delta\text{CCSDTQP}/2$	CCSDTQP-Beitrag
HF	$r(\text{HF})$	91.675	0.001
H ₂ O	$r(\text{OH})$	95.758	0.002
	$\angle(\text{HOH})$	104.522	0.003
CH ₂	$r(\text{CH})$	110.608	0.001
	$\angle(\text{HCH})$	102.374	0.000
N ₂	$r(\text{NN})$	109.804	0.022
F ₂	$r(\text{FF})$	141.165	0.019
CO	$r(\text{CO})$	112.874	0.003
HCN	$r(\text{CN})$	115.375	0.021
	$r(\text{CH})$	106.520	0.001
OH (² Π)	$r(\text{OH})$	96.952	0.001
CH ₂ (³ B ₁)	$r(\text{CH})$	107.566	0.000
	$\angle(\text{HCH})$	133.894	0.000
NO (² Π)	$r(\text{NO})$	115.096	0.021

^a Die verwendeten Basissätze werden durch ihre Kardinalzahl X symbolisiert.

Offenschalige Moleküle

Für geschlossenschalige und offenschalige Moleküle sind keine bemerkenswerten Unterschiede bei den Ergebnissen festzustellen. Da nur fünf offenschalige Moleküle unter Einsatz einer ROHF-Referenzfunktion untersucht werden, wäre eine statistische Auswertung fragwürdig. Die Einzelergebnisse in Tabelle 4.5 zeigen jedoch, daß die Beschreibung von Elektronenkorrelation in der Serie HF-SCF+ Δ CCSD(T)+ Δ core, + Δ CCSDT, + Δ CCSDTQ gleichmäßig konvergiert und analog zu den geschlossenschaligen Testmolekülen verläuft. Auch hier sind Mehrfachbindungen am stärksten durch *core*-Beiträge und Vierfchanregungen beeinflusst (vgl. Abb. 4.4). Die im Kapitel 3 untersuchte Spinkontamination und deren Auswirkungen auf die Energie hat anscheinend nur einen geringen Einfluß auf die hier untersuchten Gleichgewichtsgeometrien.

4.2.3 Untersuchungen zum Problemfall F₂-Molekül

Wie schon in der vorangegangenen Diskussion erwähnt, bereitet die korrekte Beschreibung des Bindungsabstandes des F₂-Moleküls Schwierigkeiten. In allen hier vorgestellten Berechnungen ist das Fluor-Molekül die Quelle für den angegebenen absoluten maximalen Fehler im Vergleich zum Experiment. Die Fehlerstatistik in Tabelle 4.6 verbessert sich deutlich bei Ausschluß des F₂-Moleküls aus dem Testsatz und dokumentiert damit, daß es sich bei F₂ um eine Ausnahme handelt. Es stellt sich die Frage nach den Ursachen für die großen Abweichungen der F₂-Ergebnisse vom Experiment.

Vergleich mit den Ergebnissen aus der Literatur

Die Ergebnisse werden mit dem von Ruden *et al.* [43] ermittelten Bindungsabstand des F₂ (siehe Tabelle 4.9) verglichen. Dabei werden Unterschiede der beiden Ansätze, die bereits in Abschnitt 4.1 erläutert wurden, analysiert.

Besonders gravierend fällt der Unterschied für den Beitrag von Vierfchanregungen zum F₂-Bindungsabstand aus. Bei Berücksichtigung des Gradienten (4.9) im Additionsschema (4.8) ergibt sich eine Bindungsverlängerung von 0.29 pm.²¹ Der Beitrag von Vierfchanregungen wird dagegen in Ref. [43] mit 0.38 pm²² bzw. 0.43 pm²³ angegeben.

Zur näheren Untersuchung dieser Diskrepanz werden Effekte von Gradienten- oder Kraftkonstantenänderung im folgenden genauer untersucht. Die störungstheoreti-

²¹(vgl. Tabelle 4.5 und Abb. 4.4)

²²aus einer Differenz von $r_e(\text{CCSDTQ/cc} - \text{pVTZ}) - r_e(\text{CCSDT/cc} - \text{pVTZ})$

²³aus einer Differenz von $r_e(\text{CCSDTQ/cc} - \text{pVDZ}) - r_e(\text{CCSDT/cc} - \text{pVDZ})$

sche Abschätzung einer Geometrieänderung durch verwendete Gradientenbeiträge und Kraftkonstanten kann mit Hilfe von

$$\Delta r = \frac{\nabla E}{k} \quad (4.34)$$

abgeschätzt werden. Gl. (4.34) entspricht einem Schritt im Newton-Raphson-Verfahren. Handelt es sich bei ∇E um einen kleinen Gradientenbeitrag, kann die Geometrieänderung Δr relativ genau abgeschätzt werden.

Gradientenbeitrag der Vierfachanregungen

Zunächst sollen die Unterschiede der zwei Ansätze bezüglich der Berechnung der Gradienten untersucht werden. So liegt die Position, an der der Gradientenbeitrag der Vierfachanregungen (4.9)(hier kurz mit $\Delta(\nabla E)_{fQ}$ bezeichnet) berechnet wird, nicht am Minimum einer CCSDTQ/cc-pVDZ-Potentialfläche, wie bei einer herkömmlichen Geometrieoptimierung. Statt dessen wird $\Delta(\nabla E)_{fQ}$, z. B. am Ende einer Geometrieoptimierung, mit Hilfe des hier präsentierten Additionsschemas am Minimum der Gesamtpotentialfläche berechnet. So wird der Gradientenbeitrag der Vierfachanregungen (4.9) in der letzten Iteration bei einem Bindungsabstand von 141.15 pm bestimmt, während das Minimum einer Standardgeometrieoptimierung auf CCSDTQ/cc-pVDZ-Niveau bei einer F_2 -Bindungslänge von 146.2 pm liegt. Um die Auswirkungen dieser veränderten Position, an der die Bestimmung von $\Delta(\nabla E)_{fQ}$ stattfindet, abschätzen zu können, werden in Abb. 4.5 die Ergebnisse von $\Delta(\nabla E)_{fQ}$ an unterschiedlichen F_2 -Abständen dargestellt. Die Gradientenbeiträge bei 141.15 pm und 146.20 pm unterscheiden sich lediglich um 0.005 mH/Bohr. Diese Verschiebung bewirkt nach Gl. (4.34) eine Änderung der Bindungslänge von maximal 0.008 pm für die F_2 -Bindungslänge.²⁴ Die Tatsache, daß die Einzelgradientenberechnungen nicht am Potentialminimum des jeweiligen Beitrages stattfinden, ist somit nicht die Ursache für die beobachtete Abweichung des berechneten Gleichgewichtsabstandes für das F_2 -Molekül (0.09 pm vgl. Tabelle 4.5) von seinem experimentellen Wert.

Der Gradientenbeitrag von Vierfachanregungen, bestimmt mit einem cc-pVTZ-Basisatz,²⁵ ist mit $\Delta(\nabla E)_{fQ/3} = 2.16$ mH/Bohr größer als der unter Verwendung einer cc-pVDZ-Basis ($\Delta(\nabla E)_{fQ/2} = 1.72$ mH/Bohr). Der sich daraus ergebende zu erwartende Bindungslängenunterschied von $\Delta r = 0.08$ pm zwischen den beiden Berechnungen entspricht der tatsächlich beobachteten Differenz der Ergebnisse in Tabelle 4.9 und Abb. 4.4.

²⁴Für diese Abschätzung wird die beste berechnete Kraftkonstante auf CCSD(T)-Niveau unter Verwendung einer cc-pV6Z-Basis verwendet ($k = 0.31$ H/Bohr², vgl. Tabelle 4.8).

²⁵an der Gegengewichtsgewichtsgeometrie $r_e = 141.223$ pm des Additionsschemas mit Δ CCSDTQ/cc-pVTZ-Beitrag

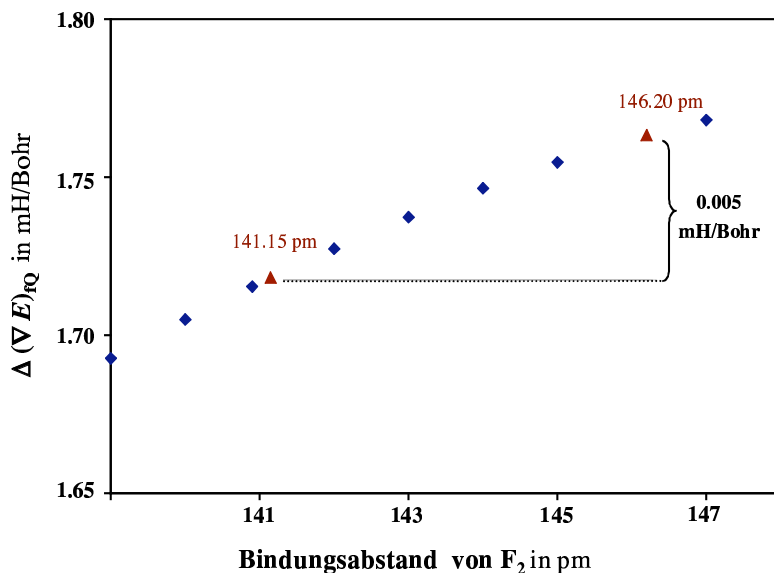


Abbildung 4.5: Gradientenbeitrag der Vierfachanregungen nach Gl. (4.9) des F₂-Moleküls für verschiedene Bindungsabstände

Einfluß der verwendeten Kraftkonstante

Als zweiter Effekt wird der Einfluß der verwendeten Kraftkonstante auf die Geometrie untersucht. Dazu werden harmonische Kraftkonstanten k als zweite Ableitung nach den Kernkoordinaten (vgl. Tabelle 2.3) auf CCSD(T)-Niveau²⁶ mit Hilfe unterschiedlicher Basissätze bestimmt. Die Ergebnisse in Tabelle 4.8 für das F₂-Molekül zeigen, daß die Kraftkonstanten berechnet mit cc-pV6Z-, cc-pVQZ- und cc-pVTZ-Basissätzen ähnlich und sehr viel größer sind als bei einer Bestimmung von k mit Hilfe eines cc-pVDZ-Basissatzes.

Die Auswirkungen der verschiedenen Kraftkonstanten auf den berechneten Geometriebeitrag von Vierfachanregungen Δr_{fQ} können nach Gl. (4.34) aus dem Quotienten des Gradientenbeitrags $\Delta(\nabla E)_{fQ}$ ²⁷ und den jeweiligen Kraftkonstanten abgeschätzt werden. Innerhalb einer herkömmlichen CCSD(T)/cc-pVDZ-Rechnung entspricht die verwendete Kraftkonstante dem Wert $k_{\text{CCSD(T)}/\text{cc-pVDZ}}=0.22 \text{ H/Bohr}^2$, wohingegen im hier angewandten Additionsschema die Krümmung der Potentialfläche im wesentlichen von $k_{\text{CCSD(T)}/\text{cc-pV6Z}}=0.31 \text{ H/Bohr}^2$ bestimmt wird. Das Additions-

²⁶Aufgrund des hohen Rechenaufwandes wird hier nur der Hauptbeitrag zur Kraftkonstante HF-SCF + CCSD(T) berücksichtigt. Beiträge von z. B. Vierfachanregungen zur Kraftkonstante sind wie aus Berechnungen für Kapitel 4.3 hervorgeht für diese Diskussion vernachlässigbar klein.

²⁷Das hier verwendete $\Delta(\nabla E)_{fQ} = 0.172 \text{ mH/Bohr}$ entspricht dem Gradientenbeitrag der Vierfachanregungen am Minimum der Gesamtpotentialfläche (141.15 pm vgl. Abb. 4.5).

Tabelle 4.8: Harmonische Kraftkonstanten k und die dazugehörigen Frequenzen ω des F_2 -Moleküls berechnet auf CCSD(T)-Niveau unter Verwendung unterschiedlicher Basissätze. Mit Hilfe des Gradientenbeitrages der Vierfachanregungen $\Delta(\nabla E)_{fQ} = 0.172$ mH/Bohr am Minimum der Gesamtpotentialfläche (141.15 pm vgl. Abb. 4.5) wird die Geometrieänderung Δr_{fQ} nach Gl. (4.34) abgeschätzt.

Basis	k [Hartree/Bohr ²]	ω [cm ⁻¹]	Δr_{fQ} [pm]
cc-pVDZ	0.221	783.81	0.412
cc-pVTZ	0.304	919.95	0.299
cc-pVQZ	0.305	921.09	0.298
cc-pV6Z	0.310	928.48	0.293

schema sollte demnach einer herkömmlichen CCSDTQ-Berechnung überlegen sein. Ruden *et al.* überschätzen den Vierfachanregungsbeitrag bei Einsatz einer cc-pVDZ-Basis aufgrund der zu kleinen Kraftkonstante $k_{\text{CCSD(T)/cc-pVDZ}}$. Erst die Verwendung einer besseren Basis wie cc-pVTZ behebt dieses Problem, da nach Tabelle 4.8 sich $k_{\text{CCSD(T)/cc-pVTZ}}$ nicht sehr von $k_{\text{CCSD(T)/cc-pV6Z}}$ unterscheidet.

Eine Verbesserung der berechneten Bindungslänge des F_2 -Moleküls kann auch innerhalb der Gradientenadditionsschemas unter Einsatz des größeren Basissatzes cc-pVTZ zur Beschreibung des Vierfachanregungsbeitrages erreicht werden. Die so berechneten 141.22 pm im Gegensatz zu 141.15 pm aus dem Additionsschema (4.8) mit einem $\Delta\text{CCSDTQ/cc-pVDZ}$ -Beitrag verbessern die Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis von 141.24 pm.

Andere Moleküle wie HF, CO oder N_2 zeigen hingegen nur geringe Veränderungen bei Verwendung des größeren cc-pVTZ-Basissatzes für Vierfachanregungen.²⁸

Verbesserung durch zusätzliche Beiträge

Unter Berücksichtigung weiterer Beiträge wie Fünffachanregungseffekte im Gradienten, relativistische Korrekturen aus der Literatur [43] und Basissatzfehlerkorrekturen mit Hilfe der CCSD(T)-R12-Ergebnissen kann (wie in Tabelle 4.2.3 zu sehen) ein Bindungsabstand von 141.18 pm für das F_2 -Molekül erhalten werden. Die Bindungsabstände der drei anderen aufgeführten Moleküle werden durch diese zusätzlichen Effekte in guten Einklang mit den experimentellen Werten gebracht.

Der Hauptunterschied der beiden Ansätze findet sich bei der Korrektur des Basissatzfehlers mit der Hilfe von R12-Ergebnissen. Ruden *et al.* schätzen den Basissatz-

²⁸(vgl. Vierfachanregungen in Tabelle 4.5 mit denen aus Tabellen 4.9-4.12)

fehler auf CCSD-R12-Niveau ab und erhalten so aufgrund von Fehlerkompensation einen um 0.03 pm längeren Fluorabstand. Andere Beiträge zeigen Unterschiede von 0.01 pm. Da die Ergebnisse in Ref. [43] nur mit zwei Nachkommastellen angegeben sind, können die Ursachen einer Differenz dieser Größenordnung nicht geklärt werden. Der Unterschied zum experimentellen Wert zeigt die Grenzen beider Methoden auf. Größere Basissätze für höhere Anregungen könnten das Ergebnis weiter verbessern.

Tabelle 4.9: Beste Abschätzung des Bindungsabstandes des F₂-Moleküls im Vergleich mit den Ergebnissen von Ruden *et al.* [43].

Methoden/Basissatz [43]	F ₂ [43]	F ₂ [87]	Methoden/Basissatz [87, 180]
CCSD(T)/aug-cc-pV6Z ^b	141.02	141.02	CCSD(T)/cc-pV6Z ^a
CCSD-R12 ^c	-0.08	-0.11	CCSD(T)-R12 ^c
core/aug-cc-pCV5Z ^b	-0.06	-0.06	core/cc-pCVQZ ^a
CCSDT-CCSD(T)/cc-pVTZ ^b	-0.04	-0.03	CCSDT-CCSD(T)/cc-pVTZ ^a
CCSDTQ-CCSDT/cc-pVTZ ^b	0.38	0.37	CCSDTQ-CCSDT/cc-pVTZ ^a
CCSDTQP-CCSDTQ/cc-pVDZ ^b	0.03	0.02	CCSDTQP-CCSDTQ/cc-pVDZ ^a
relativistische Korrekturen ^b	0.05	0.05	relativistische Korrekturen ^b
Bestes Ergebnis Ruden <i>et al.</i> [43]	141.22	141.18	Bestes Ergebnis dieser Arbeit
Exp. [122]	141.24		

^a vgl. Ref. [87] ^b Ruden *et al.* [43] ^c Klopper *et al.* [43, 87].

Tabelle 4.10: Beste Abschätzung des Bindungsabstandes des HF-Moleküle im Vergleich mit den Ergebnissen von Ruden *et al.* [43]. .

Methoden/Basissatz [43]	HF [43]	HF [87]	Methoden/Basissatz [87, 180]
CCSD(T)/aug-cc-pV6Z ^b	91.73	91.70	CCSD(T)/cc-pV6Z ^a
CCSD-R12 ^c	-0.01	0.02	CCSD(T)-R12 ^c
core/aug-cc-pCV5Z ^b	-0.06	-0.06	core/cc-pCVQZ ^a
CCSDT-CCSD(T)/cc-pVTZ ^b	0.00	0.00	CCSDT-CCSD(T)/cc-pVTZ ^a
CCSDTQ-CCSDT/cc-pVTZ ^b	0.02	0.02	CCSDTQ-CCSDT/cc-pVTZ ^a
CCSDTQP-CCSDTQ/cc-pVDZ ^b	0.00	0.00	CCSDTQP-CCSDTQ/cc-pVDZ ^a
relativistische Korrekturen ^b	0.01	0.01	relativistische Korrekturen ^b
Bestes Ergebnis Ruden <i>et al.</i> [43]	91.69	91.69	Bestes Ergebnis dieser Arbeit
Exp. [122]	91.69		

^a vgl. Ref. [87] ^b Ruden *et al.* [43] ^c Klopper *et al.* [43, 87].

Tabelle 4.11: Beste Abschätzung des Bindungsabstandes des N₂-Moleküle im Vergleich mit den Ergebnissen von Ruden *et al.* [43]. .

Methoden/Basissatz [43]	N ₂ [43]	N ₂ [87]	Methoden/Basissatz [87, 180]
CCSD(T)/aug-cc-pV6Z ^b	109.92	109.92	CCSD(T)/cc-pV6Z ^a
CCSD-R12 ^c	-0.04	-0.04	CCSD(T)-R12 ^c
core/aug-cc-pCV5Z ^b	-0.21	-0.20	core/cc-pCVQZ ^a
CCSDT-CCSD(T)/cc-pVTZ ^b	-0.07	-0.06	CCSDT-CCSD(T)/cc-pVTZ ^a
CCSDTQ-CCSDT/cc-pVTZ ^b	0.14	0.13	CCSDTQ-CCSDT/cc-pVTZ ^a
CCSDTQP-CCSDTQ/cc-pVDZ ^b	0.03	0.02	CCSDTQP-CCSDTQ/cc-pVDZ ^a
relativistische Korrekturen ^b	0.00	0.00	relativistische Korrekturen ^b
Bestes Ergebnis Ruden <i>et al.</i> [43]	109.78	109.77	Bestes Ergebnis dieser Arbeit
Exp. [122]	109.77		

^a vgl. Ref. [87] ^b Ruden *et al.* [43] ^c Klopper *et al.* [43, 87].

Tabelle 4.12: Beste Abschätzung des Bindungsabstandes des CO-Moleküle im Vergleich mit den Ergebnissen von Ruden *et al.* [43].

Methoden/Basissatz [43]	CO [43]	CO [87]	Methoden/Basissatz [87, 180]
CCSD(T)/aug-cc-pV6Z ^b	113.06	113.05	CCSD(T)/cc-pV6Z ^a
CCSD-R12 ^c	-0.04	-0.03	CCSD(T)-R12 ^c
core/aug-cc-pCV5Z ^b	-0.24	-0.22	core/cc-pCVQZ ^a
CCSDT-CCSD(T)/cc-pVTZ ^b	0.02	-0.01	CCSDT-CCSD(T)/cc-pVTZ ^a
CCSDTQ-CCSDT/cc-pVTZ ^b	0.04	0.07	CCSDTQ-CCSDT/cc-pVTZ ^a
CCSDTQP-CCSDTQ/cc-pVDZ ^b	0.00	0.00	CCSDTQP-CCSDTQ/cc-pVDZ ^a
relativistische Korrekturen ^b	0.00	0.00	relativistische Korrekturen ^b
Bestes Ergebnis Ruden <i>et al.</i> [43]	112.84	112.86	Bestes Ergebnis dieser Arbeit
Exp. [122]	112.84		

^a vgl. Ref. [87] ^b Ruden *et al.* [43] ^c Klopper *et al.* [43, 87].

4.3 Additionsschemata für harmonische Schwingungsfrequenzen

Analog zu Gl. (4.8) können die Elemente k_{ij} der Kraftkonstantenmatrix²⁹ als Summe von Einzelbeiträgen, die mit unterschiedlichen Basissätzen bestimmt wurden,

$$\begin{aligned}
 k_{ij}(\text{Total}) &= k_{ij}(\text{HF-SCF}/A) + \Delta k_{ij}(\text{CCSD(T)}/B) + \Delta k_{ij}(\text{CCSDT}/C) \\
 &+ \Delta k_{ij}(\text{CCSDTQ}/D) + \Delta k_{ij}(\text{core}/E) .
 \end{aligned}
 \tag{4.35}$$

dargestellt werden. Diese werden an den jeweiligen Geometrien des Additionsschemas aus Tabelle 4.3 bzw. 4.5 ermittelt. Aus der Kraftkonstantenmatrix $\underline{k}(\text{Total})$, aufgebaut aus den Elementen $k_{ij}(\text{Total})$, werden die harmonische Schwingungsfrequenzen ω_e , wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, bestimmt.

Der verwendete Testsatz ist kleiner als im Falle der molekularen Gleichgewichtsgeometrien, da der Rechenaufwand für dieses Projekt erheblich höher liegt. Zur Abschätzung des Basissatzlimits auf CCSD(T)-Niveau werden CCSD(T)-R12-Frequenzen benutzt.³⁰

4.3.1 Basissatzkonvergenz harmonischer Schwingungsfrequenzen auf CCSD(T)-Niveau

Es stellt sich wie bei den Gleichgewichtsgeometrien die Frage, wie nah die CCSD(T)-Schwingungsfrequenzen am Basissatzlimit liegen und ob der Einsatz von Basissatzextrapolationen in Erwägung zu ziehen ist.

²⁹(aufgebaut aus den zweiten Ableitungen der Energien nach den Kernkoordinaten)

³⁰Diese Berechnungen wurden von D. Tew und W. Klopper (Universität Karlsruhe) durchgeführt [173].

Tabelle 4.13: Fehlerstatistik der harmonischen CCSD(T)-Schwingungsfrequenzen aus Tabelle 4.14 bezüglich des Basissatzlimits (in cm^{-1}).

Method	$\bar{\Delta}$	$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	Δ_{max}	Δ_{std}
CCSD(T)/cc-pVTZ	-0.15	13.76	52.24	17.85
CCSD(T)/cc-pVQZ	1.47	6.17	27.04	8.71
CCSD(T)/cc-pV5Z	0.56	2.81	10.56	3.78
CCSD(T)/cc-pV6Z	-0.13	1.33	3.54	1.66

Wie in Tabelle 4.14 zu sehen, ergibt sich keine systematische Änderung der harmonischen CCSD(T)-Schwingungsfrequenzen beim Übergang von cc-pVTZ zu cc-pVQZ über cc-pV5Z hin zu cc-pV6Z Basissätzen.

Der Basissatzfehler Δ_{i12} ist analog zu den Geometrien in Kapitel 4.2.2 durch die Differenz der berechneten $\omega_e(i)$ und $\omega_e^{\text{R12}}(i)$ am CCSD(T)-Basissatzlimit aus Tabelle 4.14 gegeben:

$$\Delta_{i12} = \omega_e^{\text{calc}}(i) - \omega_e^{\text{R12}}(i). \quad (4.36)$$

Eine statistische Analyse dieser Fehler für die Moleküle HF, H₂O, CH₂, N₂, F₂, CO, HCN, HNC, NH₃ und CO₂ ist in Tabelle 4.13 zu finden. Sie zeigt, daß CCSD(T)-Schwingungsfrequenzen mit zunehmend größerer Basis langsam gegen das Basissatzlimit konvergieren. Abb. 4.6 macht klar, daß der geringe mittlere Fehler $\bar{\Delta}$ in Tabelle 4.13 auf den Vorzeichenwechsel der verschiedenen Abweichungen zurückzuführen ist. Dagegen reduzieren sich der absolute mittlere und der maximale absolute CCSD(T)-Basissatzfehler sowie die Standardabweichung gleichmäßig bei Verwendung größerer Basissätze. Der maximale absolute Fehler resultiert aus Molekülen, die Fluoratome enthalten wie HF und F₂, da keine zusätzlichen diffusen Funktionen, wie in Ref. [43] empfohlen, im Basissatz berücksichtigt werden.

Bei CCSD(T)/cc-pV6Z-Frequenzen beträgt die mittlere absolute Abweichung vom Basissatzlimit nur noch 1.7 cm^{-1} und liegt damit im Bereich der angestrebten Genauigkeit von 1 cm^{-1} . Dennoch erscheint eine Basissatzextrapolation für CCSD(T)-Schwingungsfrequenzen zur Beschleunigung der Konvergenz empfehlenswert. Diese Aussage wird durch die Ergebnisse von Extrapolationen in Ref. [78] für CCSD-Berechnungen unterstützt.

4.3. Additionsschemata für harmonische Schwingungsfrequenzen

Tabelle 4.14: Harmonische Schwingungsfrequenzen ω_e (in cm^{-1}) auf CCSD(T)-Niveau unter Verwendung unterschiedlicher Basissätze^a. Zum Vergleich werden die Ergebnisse aus CCSD(T)-R12 Berechnungen [173] als (ω_e^{R12}) angegeben.

Molekül	Irr.		HF-SCF/T	HF-SCF/Q	HF-SCF/5	HF-SCF/6	ω_e^{R12}
			+ Δ CCSD(T)/T	+ Δ CCSD(T)/Q	+ Δ CCSD(T)/5	+ Δ CCSD(T)/6	
HF	Σ	(str)	4177.39	4162.26	4151.01	4145.51	4142.53
H ₂ O	A ₁	(bend)	1668.88	1659.29	1653.37	1651.28	1649.39
	A ₁	(s-str)	3840.92	3844.46	3840.06	3837.27	3835.89
	B ₂	(a-str)	3945.53	3951.41	3949.33	3947.22	3946.65
CH ₂	A ₁	(Bend)	1406.57	1402.91	1400.99	1400.10	1400.55
	A ₁	(s-str)	2912.05	2922.24	2925.02	2924.97	2925.61
	B ₂	(a-str)	2983.11	2996.15	2999.37	2999.81	3000.66
N ₂	Σ_g	(str)	2345.98	2356.21	2359.83	2361.05	2363.36
F ₂	Σ_g	(str)	919.95	921.09	926.53	928.48	931.86
CO	Σ	(str)	2153.73	2164.41	2165.15	2165.78	2167.29
HCN	Π	(bend)	716.02	721.77	725.17	727.19	728.33
	Σ	(CN str)	2111.38	2123.12	2125.23	2126.13	2128.01
HNC	Σ	(CH str)	3443.43	3435.51	3437.54	3437.77	3438.10
	Π	(bend)	472.56	466.60	464.25	464.14	463.23
	Σ	(NC str)	2045.42	2054.35	2054.32	2054.58	2055.93
NH ₃	Σ	(NH str)	3824.46	3820.64	3816.71	3814.29	3813.66
	A ₁	(bend)	1109.21	1084.01	1067.53	1060.51	1056.97
	E	(bend)	1687.93	1679.63	1677.87	1676.11	1674.71
	A ₁	(str)	3471.91	3480.47	3481.89	3481.07	3480.64
CO ₂	E	(str)	3597.53	3608.78	3612.64	3612.64	3612.77
	Π_u	(bend)	660.30	670.52	672.19	673.42	673.92
	Σ_g^+	(s-str)	1346.19	1351.92	1352.64	1352.98	1354.04
	Σ_u^-	(a-str)	2396.26	2396.41	2394.44	2394.87	2396.17

^a Die verwendeten Basissätze werden durch ihre Kardinalzahl X symbolisiert. Die Schwingungsmoden verursacht durch Winkeldeformationsschwingungen (bend), symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen (s-str,a-str) werden zusätzlich über ihre irreduziblen Darstellungen (Irr.) charakterisiert.

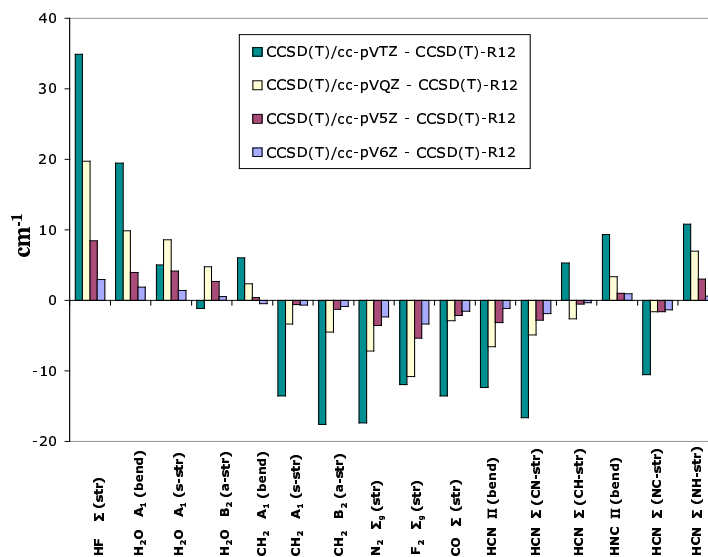


Abbildung 4.6: Abweichungen (Δ_{i12}) der einzelnen CCSD(T)-Schwingungsfrequenzen vom Basissatzlimit nach Gl. (4.36) in cm^{-1} .

4.3.2 Effekte einzelner Korrelationsbeiträge des Additionsschemas auf harmonische Schwingungsfrequenzen

Die Veränderungen der harmonischen Schwingungsfrequenzen bei sukzessiver Addition der verbleibenden Δ_{core} -, Δ_{CCSDT} - und Δ_{CCSDTQ} -Beiträge nach Gl. (4.35) wird im Folgenden diskutiert.

Core-Effekte bei harmonischen Schwingungsfrequenzen sind groß [43, 78, 181, 182]. Die Berücksichtigung von Innerschalenkorrelation im Additionsschema durch den Δ_{core} -Beitrag³¹ erhöht in der Regel die berechneten harmonischen Frequenzen. Wie in Abb. 4.7 zu sehen, sind sie um bis zu 10 cm^{-1} größer als CCSD(T)(fc)-Frequenzen. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen in den Referenzen [43, 78] überein.

Schwingungsfrequenzen unter Berücksichtigung von höheren Anregungen im Clusteroperator wurden bis jetzt nur für einige wenige Moleküle untersucht [88, 100, 148, 150, 151, 183, 184]. Diese Tests zeigen, daß für Resultate mit spektroskopischer Genauigkeit die Effekte von Drei- und Vierfchanregungen nicht vernachlässigt werden dürfen. Die Berücksichtigung des Δ_{CCSDT} -Beitragtes im vorgestellten Additionsschema erhöht die meisten Schwingungsfrequenzen. Ausnahmen stellen lediglich die Winkeldeformationsschwingungen des $\text{CH}_2(A_1)$ -Moleküls und des HNC-Moleküls dar. CCSDT-Effekte liegen für HCN, F_2 , N_2 und $\text{CH}_2(A_1)$ (bend) zwischen 3 und 10 cm^{-1} , wohingegen alle anderen untersuchten Schwingungsfrequenzen nahezu unbeeinflusst bleiben.

Vierfchanregungseffekte erniedrigen alle hier untersuchten harmonischen Schwingungsfrequenzen. Besonders die Ergebnisse für Mehrfachbindungen verändern sich (z. B. N_2 -17 cm^{-1} , HCN(CN-str) -12 cm^{-1}).

Fünffchanregungseffekte sind bei den meisten harmonischen Schwingungsfrequenzen klein [43, 148, 150, 151] und werden hier nicht berücksichtigt.

4.3.3 Vergleich mit experimentellen Daten

Viele der vorliegenden theoretischen Untersuchungen richten die Bewertung ihrer Resultate an den entsprechenden FCI-Ergebnissen aus [100, 150, 151], da die harmonischen Schwingungsfrequenzen mit einer kleinen cc-pVDZ-Basis berechnet, nicht mit dem Experiment kompatibel sind. Das hier verwendete Additionsschema sollte die Vergleichsmöglichkeit mit den experimentellen Ergebnissen ermöglichen. Harmonische Schwingungsfrequenzen liegen jedoch in der Regel gegenüber experimentellen Schwingungsfrequenzen deutlich zu hoch und lassen nur qualitative Aussagen zu. Ein Vergleich der theoretisch ermittelten harmonischen Schwingungsfrequenzen ω_e

³¹definiert analog zu Gl. (4.7)

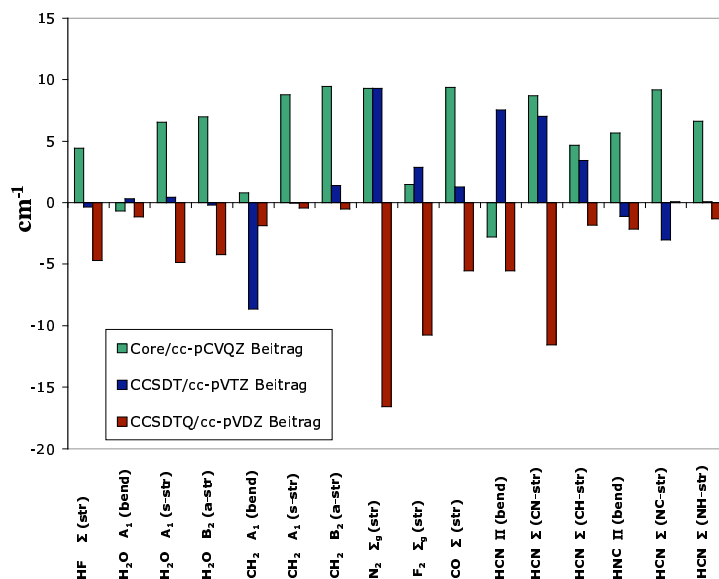


Abbildung 4.7: Einzelbeiträge der Δ_{core} -, Δ_{CCSDT} - und Δ_{CCSDTQ} -Korrelationsbeiträge zu den berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen aus Tabelle 4.15.

ist über harmonisierte experimentelle Frequenzen oder mit Hilfe von berechneten anharmonischen Korrekturen (2.88) für die berechneten harmonischen Werte möglich. Da für größere Moleküle selten harmonische Schwingungsfrequenzen aus experimentellen Daten vorliegen, werden hier anharmonische Beiträge zu den berechneten harmonischen Frequenzen über Fundamentalfrequenzen³² auf CCSD(T)-Niveau unter Verwendung einer cc-pCVQZ Basis abgeschätzt. Die anharmonischen Beiträge sind in Tabelle 4.15 unter „Anh.“ aufgeführt. In der Fehlerstatistik in Tabelle 4.16 werden sie zur jeweiligen berechneten harmonischen Schwingungsfrequenz des Additionsschemas addiert. Ergebnisse für die hier durchgeführte beste Rechnung,³³ korrigiert durch anharmonischen Effekte, sind für jedes Molekül in Tabelle 4.15 unter dem Kürzel „Berech.“ zu finden.

Wie die Fehlerstatistik in Tabelle 4.16 zeigt, weisen die „Berech.“-Frequenzen die geringsten Abweichungen von den experimentellen Daten auf. Diese Beobachtung unterstreicht die Bedeutung der Vierfacherbeiträge auch für Schwingungsfrequenzen. Die scheinbare Verschlechterung durch Δ_{core} - und Δ_{CCSDT} -Beiträge kann erst durch Vierfacherbeiträge behoben werden. Abbildung 4.6 macht deutlich,

³²vgl. Kapitel 2.4.3

³³HF-SCF(cc-pV6Z) + $\Delta_{CCSD(T)/cc-pV6Z}$ + $\Delta_{core/cc-pCVQZ}$ + $\Delta_{CCSDT/cc-pVTZ}$ + $\Delta_{CCSDTQ/cc-pVDZ}$

daß Δ_{core} -, Δ_{CCSDT} - und Δ_{CCSDTQ} -Beiträge sich aufgrund ihres unterschiedlichen Vorzeichens im Endergebnis kompensieren. Dies erklärt das gute Abschneiden von CCSD(T)-Schwingungsfrequenzen in Tabelle 4.16. Die größere Ähnlichkeit von mittlerem und mittlerem absoluten Fehler ist ein Hinweis darauf, daß die hier berechneten Werte (Berech.) systematisch die Schwingungsfrequenzen überschätzen. Der verbleibende Basissatzfehler auf CCSD(T)-Niveau³⁴ Δ_{i12} wird in Tabelle 4.15 unter „Berech. - Δ_{i12} “ zusätzlich für die besten berechneten Frequenzen berücksichtigt. Durch positive Δ_{i12} -Beiträge (vgl. Abb. 4.6) werden die überschätzten Schwingungsfrequenzen in besseren Einklang mit den experimentellen Werten gebracht, während bei negativen Δ_{i12} -Korrekturen die Abweichungen vom Experiment zunehmen. Dadurch verschlechtert sich insgesamt die Fehlerstatistik für diese korrigierten Werte in Tabelle 4.16 im Vergleich zu den Ergebnissen ohne Basissatzfehlerkorrektur leicht.

Wie Tabelle 4.16 zeigt, weisen die meisten der besten Schwingungsfrequenzen eine Abweichung vom Experiment auf, die größer ist als eine Wellenzahl. Die verbleibenden Diskrepanzen der Endergebnisse³⁵ können vielfältige Ursachen haben. Zum einen sollte die störungstheoretische Beschreibung der verwendeten anharmonischen Korrekturen verbessert werden z. B. durch die Berücksichtigung der Effekte aller Dreifachanregungen (CCSDT). Dies kann jedoch nicht allein der Grund für die zu hohe Vorhersage der Frequenzen sein. Der direkte Vergleich von berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen mit harmonischen experimentellen Werten [43] für die zweiatomigen Moleküle HF, CO, F₂ und N₂ zeigt, daß schon unabhängig von den anharmonischen Korrekturen die Ergebnisse des Additionsschemas zu hohe Frequenzen liefern. Grund dafür können nicht berücksichtigte Beiträge wie Fünffachanregungen³⁶ oder relativistische Beiträge³⁷ sein, welche die berechneten Schwingungsfrequenzen in der Regel reduzieren und so in besseren Einklang mit den experimentellen Ergebnisse bringen. Das Additionsschema sollte daher um relativistische Korrekturen und um Fünffachanregungs-Beiträge erweitert und mit Basissatzfehlerkorrekturen kombiniert werden.

³⁴ Δ_{i12} entspricht der Differenz von CCSD(T)/cc-pV6Z und CCSD(T)-R12-Ergebnissen [173] in Kapitel 4.3.1

³⁵HF-SCF/6+ $\Delta_{CCSD(T)}/6 - \Delta_{i12} + \Delta_{core}/cc-pCVQZ + \Delta_{CCSDT}/3 + \Delta_{CCSDTQ}/2 + \text{Anh.}$

³⁶Extremfall N₂ mit -3.9 cm^{-1} [43].

³⁷Extremfall -3.5 cm^{-1} für HF [43].

Tabelle 4.15: Ergebnisse für harmonische Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) bestimmt mit Hilfe des Additionsschemas unter Berücksichtigung von Δ_{core} -, ΔCCSDT - und ΔCCSDTQ -Beiträgen.^a Für die berechnete Vergleichswerte zum Experiment (Berech.) werden die Ergebnisse aus $\text{HF-SCF} + \Delta\text{CCSD(T)} + \Delta_{\text{core(cc-pCVQZ)}} + \Delta\text{CCSDT} + \Delta\text{CCSDTQ}$ Berechnungen mit mit anharmonischen Schwingungsfrequenzen aus CCSD(T)/cc-pCVQZ -Berechnungen (Anharm.) korrigiert. Zusätzlich werden auch Schwingungsfrequenzen (Berech. - Δ_{i12}) angegeben bei denen der verbleibende Basissatzfehler^b auf CCSD(T) -Niveau mitberücksichtigt wird.

		$\text{HF-SCF}/6$ + $\Delta\text{CCSD(T)}/6$ + $\Delta_{\text{core/cc-pCVQZ}}$	$\text{HF-SCF}/6$ + $\Delta\text{CCSD(T)}/6$ + $\Delta_{\text{core/cc-pCVQZ}}$ + $\Delta\text{CCSDT}/3$	$\text{HF-SCF}/6$ + $\Delta\text{CCSD(T)}/6$ + $\Delta_{\text{core/cc-pCVQZ}}$ + $\Delta\text{CCSDT}/3$ + $\Delta\text{CCSDTQ}/2$	Anharm.	Berech.	Berech. - Δ_{i12}	Exp.
HF	Σ (str)	4149.93	4144.57	4144.88	-178.97	3965.91	3962.93	3959.54 [136, 185]
H ₂ O	A ₁ (bend)	1650.60	1650.93	1649.77	-52.94	1596.82	1594.94	1594.59 [186]
	A ₁ (s-str)	3843.80	3844.24	3839.38	-177.59	3661.79	3660.40	3656.65
	B ₂ (a-str)	3954.18	3953.98	3949.74	-190.62	3759.12	3758.56	3755.79
CH ₂	A ₁ (Bend)	1400.91	1392.26	1390.39	-38.32	1352.07	1352.53	1352.60 [187]
	A ₁ (s-str)	2933.74	2933.69	2933.23	-122.45	2810.79	2811.43	2806.01
	B ₂ (a-str)	3009.25	3010.64	3010.14	-144.18	2865.96	2866.81	2864.97
N ₂	Σ_g (str)	2370.34	2379.62	2363.03	-27.83	2335.20	2337.52	2329.95 [136]
F ₂	Σ_g (str)	929.97	932.85	922.09	-22.93	899.16	902.54	893.96 [136]
CO	Σ (str)	2175.13	2176.39	2170.85	-26.23	2144.62	2146.13	2143.02 [136]
HCN	II (bend)	724.41	731.96	726.41	-10.61	715.80	716.94	711.98 [186]
	Σ (CN str)	2126.13	2141.84	2130.29	-29.30	2100.99	2102.87	2096.85
	Σ (CH str)	3442.45	3445.88	3444.03	-130.96	3313.07	3313.39	3311.47
HNC	II (bend)	469.82	468.66	466.54	5.10	471.64	470.73	464.24 [188]
	Σ (NC str)	2063.75	2060.82	2060.82	-34.94	2025.88	2027.23	2023.86
	Σ (NH str)	3820.92	3821.00	3819.68	-165.42	3654.27	3653.64	3652.66

^a Die verwendeten Basissätze werden durch ihre Kardinalzahl X symbolisiert.

Tabelle 4.16: Fehlerstatistik harmonischer Schwingungsfrequenzen aus des Additionsschemas^a, korrigiert mit anharmonischen Ergebnissen (Anh.) bezüglich der experimentellen Daten (in cm^{-1}). Zusätzliche wird auch die Statistik der Fehler der Schwingungsfrequenzen (Berech. - Δ_{i12}) aus Tabelle 4.15 angegeben.

Methode	$\bar{\Delta}$	$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	Δ_{max}	Δ_{std}
HF-SCF/6+ $\Delta\text{CCSD(T)}/6$	-1.20	4.82	11.59	5.72
HF-SCF/6 + $\Delta\text{CCSD(T)}/6$ + $\Delta_{\text{core/cc-pCVQZ}}$	-6.73	6.73	13.07	4.34
HF-SCF/6+ $\Delta\text{CCSD(T)}/6$ + $\Delta_{\text{core/cc-pCVQZ}}$ + $\Delta\text{CCSDT}/3$	-7.99	7.99	21.85	5.95
HF-SCF/6+ $\Delta\text{CCSD(T)}/6$ + $\Delta_{\text{core/cc-pCVQZ}}$ + $\Delta\text{CCSDT}/3$ + $\Delta\text{CCSDTQ}/2$	-3.43	3.50	7.40	2.18
HF-SCF/6+ $\Delta\text{CCSD(T)}/6$ - Δ_{i12} + $\Delta_{\text{core/cc-pCVQZ}}$ + $\Delta\text{CCSDT}/3$ + $\Delta\text{CCSDTQ}/2$	-3.78	3.79	8.58	2.53

^a Die verwendeten Basissätze werden durch ihre Kardinalzahl X symbolisiert.

^b Der verbleibende Basissatzfehler Δ_{i12} wird nach Gl. (4.36) aus der Differenz von $\text{CCSD(T)}/\text{cc-pV6Z}$ und CCSD(T)-R12 Ergebnissen berechnet.

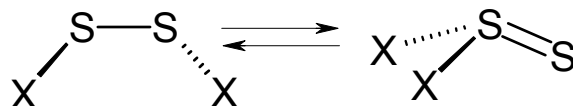
Kapitel 5

Anwendungen

5.1 Untersuchung der Isomerisierung von Dihalogendisulfanen

Strukturparameter und spektroskopische Eigenschaften kleiner schwefelenthaltender Moleküle spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie, der Astrochemie und der biologischen Grundlagenforschung [189, 190]. Verbindungen mit Schwefel-Schwefel-Bindungen (S-S) wie Disulfan (S_2H_2), Difluordisulfan (S_2F_2) und Dichlordisulfan (S_2Cl_2) sind dabei wichtige Modellsysteme für komplexere Verbindungen [191–193].

Der relativen Stabilität der Kettenform $XSSX$ und des verzweigten Thiothionylmoleküls (SSX_2) zueinander (wobei X ein Fluor- oder Chloratom symbolisiert) und ihrer Isomerisierung wurde in der Literatur große Aufmerksamkeit geschenkt und kontrovers diskutiert.¹



Für die entsprechenden Fluor-Verbindungen sind beide Isomere experimentell nachgewiesen [195, 196], während für die Chlorverbindung bisher nur die Existenz der Kettenform eindeutig bestätigt ist [197–201]. Jedoch gibt es einige experimentelle Hinweise aus IR-Untersuchungen auf die Existenz von Thiothionylchlorid $SSCl_2$ [200, 202].

Besonders bei Synthesen und Untersuchungen in der Gasphase können theoretische Ergebnisse gut zur Interpretation der Experimente eingesetzt werden, wie das

¹vgl. Referenzen [193, 194]

Beispiel des Oxidisulfan (HSOH) zeigt [203]. Das HSOH-Molekül konnte erst mit Hilfe von genau berechneten Rotationskonstanten experimentell nachgewiesen werden. Analog zu diesem erfolgreichen Zusammenspiel von Theorie und Experiment sollen die hier vorgelegten theoretischen Untersuchungen die Synthese des Thiothionylchlorid SSCl_2 und seines eindeutigen experimentellen Nachweises mit Hilfe hochaufgelöster Mikrowellenspektroskopie unterstützen. Entsprechende experimentelle Untersuchungen sind in den Arbeitsgruppen von Prof. J. Hahn und Prof. G. Winnewieser an der Universität zu Köln geplant. Für die Vorhersage eines Rotationspektrums werden insbesondere hochgenaue Rotationskonstanten und Dipolmomente benötigt. Auf der Suche nach möglichen Synthesewegen für das SSCl_2 -Molekül und seine spektroskopische Detektion sind auch genaue Energien, Strukturparameter, Schwingungsfrequenzen sowie Untersuchungen der Übergangszustände hilfreich. Da kaum experimentelle Vergleichswerte zur Bewertung und Einordnung der berechneten Ergebnisse für SSCl_2 zur Verfügung stehen [200, 202], werden zur Qualitätsbestimmung der Resultate auch die entsprechenden Fluor-Isomere untersucht.

5.1.1 Energien und Gleichgewichtsgeometrien

Gleichgewichtsenergien und Gleichgewichtsstrukturparameter für die vier Dihalogendisulfane werden mit Hilfe von HF-, MP2-, CCSD- und CCSD(T)-Berechnungen bestimmt und sind in den Tabelle 5.1 und 5.3 zusammengefaßt. Um die Basissatzkonvergenz zu beurteilen zu können, kamen cc-pVTZ-, cc-pVQZ- und cc-pCVQZ-Basissätze [146] zum Einsatz. Da die Moleküle aus Elementen der zweiten Langperiode aufgebaut sind, sollten cc-pCVXZ-Basissätze zur Berücksichtigung von Innerchaleneffekten verwendet werden [204]. Die aus methodischen Aspekten beste Geometrieoptimierung wird daher mit Hilfe einer CCSD(T)-Methode unter Verwendung einer cc-pCVQZ-Basis durchgeführt.

Der Energieunterschied $\Delta E = E(\text{XSSX}) - E(\text{SSX}_2)$ zwischen der Kettenform XSSX und dem verzweigten Isomer SSX_2 ist von besonderem Interesse. Die Energiedifferenz der Chlorisomere zeigt mit ihrem negativen Vorzeichen an, daß das ClSSCl stabiler als das SSCl_2 -Isomer ist. In der Literatur reichen die mit Hilfe von HF-, MP2- und DFT ermittelten theoretischen Werte von -10 bis -29 kcal/mol [193, 205]. Die beste hier durchgeführte CCSD(T)/cc-pCVQZ-Rechnung liefert -12.9 kcal/mol.

Die Energiedifferenz der beiden Fluorisomere ist dagegen sehr klein. Ergebnisse mit unterschiedlichen Vorzeichen für ΔE im Experiment bzw. Theorie [193, 194, 206] sind die Folge. Daher ist es sowohl für Experiment und Theorie schwer, eine eindeutige Aussage darüber zu machen, welches der beiden Isomere stabiler ist. Experimentell wird derzeit die Kettenform FSSF als thermisch weniger stabil angesehen. Eine langsame Umwandlung von FSSF in die verzweigte Form SSF_2 wird bei Tempera-

turen über -100°C beobachtet [207, 208]. Der experimentelle Wert von $\Delta E = +2.7$ kcal/mol bei 25°C [206] läßt auf ein stabileres SSF_2 schließen. Das hier erhaltene CCSD(T)/cc-pCVQZ-Ergebnis sagt mit $\Delta E = +2.74$ kcal/mol ebenfalls eine höhere Stabilität für SSF_2 voraus und steht in gutem Einklang mit den experimentellen Resultaten.

Um die berechneten Ergebnisse besser mit den experimentellen Befunden vergleichen zu können, sind in Tabelle 5.1 Energiedifferenzen ΔE_0 angegeben,

$$\Delta E_0 = \Delta E + (E_{\text{ZPE}}(\text{XSSX}) - E_{\text{ZPE}}(\text{SSX}_2)) , \quad (5.1)$$

welche die Differenz der Nullpunktsschwingungsenergien E_{ZPE} der Isomere aus Tabelle 5.2 berücksichtigt. Die angegebenen E_{ZPE} in Tabelle 5.2 werden im Falle der HF-, MP2- und CCSD-Rechnungen mit Hilfe der berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen ermittelt. CCSD(T)-Ergebnisse werden mit der besten berechneten E_{ZPE} , welche innerhalb einer anharmonischen CCSD(T)/cc-pVTZ-Rechnung nach (2.99)-(2.103) bestimmt wurde, korrigiert. Wie sich zeigt, sind die anharmonischen Korrekturen vernachlässigbar klein (im Bereich von etwa 0.01 kcal/mol). Harmonische Schwingungseffekte reichen von 3 bis 5 kcal/mol und liegen damit im chemisch relevanten Bereich. Nullpunktsschwingungskorrigierte Energiedifferenzen ΔE_0 der Chlorisomere sind etwa 0.1 kcal/mol (1%) kleiner als der ΔE -Wert. Bei den Fluor-Isomeren ist dieser Effekt aufgrund der geringeren Masse mit 0.5 kcal/mol (10%) etwas ausgeprägter. Alle Nullpunktsschwingungskorrekturen führen zu einer Verringerung von ΔE . Diese Korrekturen liegen allerdings im Bereich der Ungenauigkeit der durchgeführten Rechnungen und ändern daher nichts an den grundsätzlichen Aussagen über ΔE .

Die bestimmten Gleichgewichtsgeometrien sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Allgemein läßt sich sagen, daß es sich in der Kettenform XSSX mit einer S-S-Bindungslänge von unter 200 pm um kurze Einfachbindung handelt.² Die Thiothionylisomere SSX_2 weisen für Chlor eine um 8 pm kürzere, für Fluor eine um circa 5 pm kürzere S-S-Bindungslänge auf, was eindeutig auf eine Doppelbindung hinweist.³ Auch die Halogen-Schwefel-Bindungslänge $r(\text{X-S})$ verkürzt sich von der Kettenform zu den Thiothionylisomeren. Die Winkel $\alpha(\text{X-S-S})$ verändern sich hingegen kaum bei der Isomerisierung.

Vergleicht man das Verhalten der Isomere bezüglich ihrer unterschiedlichen Substituenten Chlor und Fluor, zeigt sich, daß die Fluorisomere - wie aufgrund der Größenverhältnisse zu erwarten - gegenüber den entsprechenden Chlorisomeren deutlich

²Zum Vergleich: Die Abstände zweier Schwefelatome im S_8 - oder HSSH-Molekül liegen bei 205 pm [209]

³Zum Vergleich: Die Schwefelbindungslänge des S_2 -Moleküls liegt bei 189 pm [209]

kürzere Bindungslängen für $r(\text{X-S})$ aufweisen (40-50 pm), wohingegen sich die S-S-Abstände bei ClSSCl und FSSF bzw. SSCl_2 und SSF_2 nur um wenige Pikometer unterscheiden. Der Elektronegativitätsunterschied von Chlor und Fluor kann hier als Ursache aufgeführt werden, aber auch die ähnlichen Größenverhältnisse des Schwefel- und Chlor-Atoms im Gegensatz zu den deutlich kleineren Fluoratom. Die sterische Abstoßung der beiden größeren Chloratome ist wahrscheinlich für den größeren Diederwinkel bei SSCl_2 im Vergleich zu SSF_2 verantwortlich. Bei Hartree-Fock-Rechnungen mit Hilfe der relativ kleinen cc-pVTZ-Basis werden die S-S-Bindungslängen für alle drei experimentell bekannten Moleküle zu lang und die X-S-Abstände zu kurz vorhergesagt. Mit Geometrieoptimierungen auf CCSD(T)-Niveau verkürzen sich die berechneten Bindungslängen. Der Einsatz größerer Basissätze verkleinert die Bindungsabstände weiter und verbessert damit die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Für einen besseren Vergleich mit experimentellen Bindungslängen werden schwingungsgemittelte r_g - und r_z -Abstände auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau nach den Gln. (2.100)-(2.101) bestimmt. Der beste berechnete Gleichgewichtsabstand CCSD(T)/cc-pCVQZ wird mit der Differenz des schwingungsgemittelten r_g - bzw. r_z -Wertes und des r_e -Wertes korrigiert, welcher aufgrund des hohen Rechenaufwandes nur mit einer cc-pVTZ-Basis ermittelt wird.⁴ Die so berechneten r_g -Werte vergrößern die Bindungslängen aufgrund der berücksichtigten Anharmonizitäten um etwa 0.5 pm für $r(\text{S-S})$ und $r(\text{S-X})$. Bei r_z -Geometrien ist dieser Effekt etwas kleiner. Vergleicht man diese Werte mit experimentellen Ergebnissen in Tabelle 5.3, findet man eine gute Übereinstimmung. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten schwingungsgemittelten Bindungslängen liegen meist leicht über den angegebenen experimentellen Werten. Weitere Verbesserungen sind nach Kapitel 4 bei Berücksichtigung höherer Anregungen oder größerer Basissätze zu erwarten. Entsprechende Rechnungen sind aufgrund des hohen Rechenaufwandes jedoch derzeit nicht möglich.

⁴ $r_e(\text{CCSD(T)/cc-pCVQZ}) + (r_g - r_e)(\text{CCSD(T)/cc-pVTZ})$ bzw.
 $r_e(\text{CCSD(T)/cc-pCVQZ}) + (r_z - r_e)(\text{CCSD(T)/cc-pVTZ})$

Tabelle 5.1: Energien und Energieunterschiede der Isomere XSSX und SSX₂ (X= Cl, F).

Molekül	Methode	Basis	E in Hartree	ΔE zu XSSX in kcal/mol	ΔE_0^* zu XSSX in kcal/mol
ClSSCl	HF	cc-pVTZ	-1714.120457		
	MP2	cc-pVTZ	-1714.981290		
	CCSD	cc-pVTZ	-1715.025054		
	CCSD(T)	cc-pVTZ	-1715.068057		
	CCSD(T)	cc-pVQZ	-1715.264725		
	CCSD(T)	cc-pCVQZ	-1716.604381		
SSCl₂	HF	cc-pVTZ	-1714.081644	-24.34	-24.53
	MP2	cc-pVTZ	-1714.964318	-10.64	-10.78
	CCSD	cc-pVTZ	-1714.997866	-17.05	-17.09
	CCSD(T)	cc-pVTZ	-1715.045811	-13.95	-14.08 †
	CCSD(T)	cc-pVQZ	-1715.243625	-13.23	-13.36 †
	CCSD(T)	cc-pCVQZ	-1716.583762	-12.93	-13.06 †
FSSF	HF	cc-pVTZ	-993.996280		
	MP2	cc-pVTZ	-994.941880		
	CCSD	cc-pVTZ	-994.959641		
	CCSD(T)	cc-pVTZ	-994.998016		
	CCSD(T)	cc-pVQZ	-995.196077		
	CCSD(T)	cc-pCVQZ	-995.932964		
SSF₂	HF	cc-pVTZ	-993.990574	-3.58	-4.29
	MP2	cc-pVTZ	-994.951542	6.06	5.55
	CCSD	cc-pVTZ	-994.960140	0.31	-0.29
	CCSD(T)	cc-pVTZ	-995.000753	1.72	1.19
	CCSD(T)	cc-pVQZ	-995.199350	2.05	1.52 †
	CCSD(T)	cc-pCVQZ	-995.933618	2.74	2.21 †

 Tabelle 5.2: Nullpunktsschwingungsenergie E_{ZPE} in kcal/mol für XSSX und SSX₂ (X= Cl, F).

Moleküle	HF	MP2	CCSD	CCSD(T)	
	cc-pVTZ	cc-pVTZ	cc-pVTZ	cc-pVTZ	
ClSSCl	3.17	2.99	2.99	2.90	harmonisch
				-0.01	anharmonisch
				2.89	total
SSCl₂	3.36	3.13	3.16	3.03	harmonisch
				-0.01	anharmonisch
				3.02	total
FSSF	4.53	4.14	4.20	4.08	harmonisch
				-0.02	anharmonisch
				4.06	total
SSF₂	5.24	4.65	4.80	4.62	harmonisch
				-0.03	anharmonisch
				4.59	total

*Energieunterschied zwischen der Kettenform XSSX und seinem Isomer X₂SS wird in ΔE_0 um den Unterschied der beiden Nullpunktsschwingungsenergien $E_{ZPE}(XSSX)$ und $E_{ZPE}(X_2SS)$ korrigiert (vgl. Tabelle (5.2)).

†Korrigiert mit bester berechneter Nullpunktsschwingungsenergien aus anharmonischer CCSD(T)/cc-pVTZ-Rechnung für die Isomere XSSX und S₂X₂ (X= Cl, F).

Tabelle 5.3: Gleichgewichtsgeometrien von XSSX und SSX₂ (X= Cl, F).

Molekül	Methode	Basis	$r(\text{S-S})$ [Å]	$r(\text{X-S})$ [Å]	$\alpha(\text{X-S-S})$ [°]	$\tau(\text{XSSX})$ [°]
ClSSCl	HF	cc-pVTZ	199.210	204.004	105.883	85.263
	MP2	cc-pVTZ	195.992	205.700	106.984	85.314
	CCSD	cc-pVTZ	198.203	206.055	106.308	85.414
	CCSD(T)	cc-pVTZ	197.785	207.468	106.880	85.626
	CCSD(T)	cc-pVQZ	196.197	206.322	107.098	85.458
	CCSD(T)	cc-pCVQZ	195.228	205.482	107.321	85.466
	r_g^{\ddagger}		195.727	206.029		
	r_z^{\S}		195.580	205.852		
exp. [199] r_s		195.04(12)	205.52(7)	107.66(5)	85.24(10)	
exp. [120] r_g		193.1(5)	205.7(2)	108.2(3)	84.8(13)	
SSCl₂	HF	cc-pVTZ	190.069	205.750	109.367	97.405
	MP2	cc-pVTZ	187.324	211.949	109.500	95.854
	CCSD	cc-pVTZ	189.547	209.822	109.385	96.445
	CCSD(T)	cc-pVTZ	189.773	212.561	109.483	96.397
	CCSD(T)	cc-pVQZ	188.568	211.031	109.525	96.192
	CCSD(T)	cc-pCVQZ	187.681	209.921	109.599	96.235
	r_g^{\ddagger}		188.125	210.609		
	r_z^{\S}		187.832	210.491		
FSSF	HF	cc-pVTZ	194.203	159.100	105.476	87.169
	MP2	cc-pVTZ	190.071	163.973	107.978	88.022
	CCSD	cc-pVTZ	192.635	162.733	106.673	87.709
	CCSD(T)	cc-pVTZ	192.363	164.009	107.298	87.872
	CCSD(T)	cc-pVQZ	190.544	163.384	107.760	87.575
	CCSD(T)	cc-pCVQZ	189.373	162.770	108.174	87.546
	r_g^{\ddagger}		189.865	163.379		
	r_z^{\S}		189.776	163.171		
exp. [210] r_z		189.9(3)	163.6(2)	108.3(1)	87.6(2)	
exp. [211] r_α^0		188.8(10)	163.5(10)	108.3(5)	87.9(15)	
SSF₂	HF	cc-pVTZ	187.353	155.532	107.852	92.531
	MP2	cc-pVTZ	186.105	161.941	107.842	88.330
	CCSD	cc-pVTZ	187.462	159.780	107.822	91.797
	CCSD(T)	cc-pVTZ	187.970	161.299	107.795	91.694
	CCSD(T)	cc-pVQZ	186.774	160.547	107.882	91.669
	CCSD(T)	cc-pCVQZ	185.867	159.801	107.999	91.771
	r_g^{\ddagger}		186.264	160.520		
	r_z^{\S}		186.182	160.372		
exp. [210] r_z		185.3(6)	161.0(4)	108.1(3)	91.6(2)	
exp. [211] r_α^0		186.0(15)	159.9(12)	107.5(10)	92.5(10)	

5.1.2 Schwingungsfrequenzen

Die, wie im Abschnitt 2.4.2 beschrieben, berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 angegeben. Als Basissatz wurde bei allen Rechnungen cc-pVTZ-Basissatz [212] verwendet. Alle Schwingungsfreiheitsgrade sind IR- und Raman-aktiv.

Für FSSF werden die intensitätsstarken Banden (ν_1 und ν_5) den S-F-Valenzschwingungen zugeordnet. Die S-S-Streckschwingungen sind bei ν_2 (630 cm^{-1}) zu finden

$${}^{\ddagger}r_e \text{ (CCSD(T)/cc-pCVQZ)} + (r_g - r_e) \text{ (CCSD(T)/cc-pVTZ)}$$

$${}^{\S}r_e \text{ (CCSD(T)/cc-pCVQZ)} + (r_\alpha - r_e) \text{ (CCSD(T)/cc-pVTZ)}$$

[213]. ν_3 und ν_6 sind FSS-Winkeldeformations-Schwingungen. Bei der niedrigsten angegebenen Frequenz ν_4 handelt es sich um die Torsionsschwingung von FSSF. Analog dazu geschieht die Zuordnung bei ClSSCl. Die Banden ν_1 und ν_5 bei SCl₂ sind S-Cl-Fundamentalschwingungen. ν_2 wird der S-S-Valenzschwingungen zugeordnet. Bei ν_3 und ν_6 bzw. ν_4 handelt es sich um ClSCl- und SCl-Winkeldeformations-Schwingungen. Die theoretischen Ergebnisse sind stark methodenabhängig. Die mit Hilfe der Hartree-Fock-Theorie ermittelte harmonische Frequenzen liegen zu hoch und lassen nicht einmal eine qualitative Zuordnung der Reihenfolge der Frequenzen zu. MP2-Berechnungen reduzieren in der Regel die Schwingungsfrequenzen im Vergleich zu den Hartree-Fock-Ergebnissen deutlich [110]. Sie weisen eine geringere Abweichung von experimentellen Werten auf, aber die Fehler sind immer noch groß (bis zu 40 cm⁻¹). Wie MP2 überschätzen auch CCSD-Berechnungen die harmonische Schwingungsfrequenzen. Erst die CCSD(T)/cc-pVTZ-Ergebnisse zeigen eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment [110]. Berücksichtigt man dabei anharmonische Effekte und bestimmt nach Gl. (2.88) die Fundamentalfrequenzen, so werden die Schwingungsfrequenzen bei Chlorisomeren um 1 bis zu 7 cm⁻¹ und bei Fluorisomeren um 2 bis zu 12 cm⁻¹ reduziert.

Die so erhaltenen Ergebnisse stimmen qualitativ gut mit den experimentellen Werten überein. Die maximalen Abweichungen vom Experiment⁵ sind immer noch groß. Gründe dafür können z. B. der verbleibende Basissatzfehler und fehlende höhere Anregungen im Clusteroperator sein (vgl. Kapitel 4.3).

In den Referenzen von Feuerhahn⁶ und Chadwick⁷ wird der Nachweis von SCl₂ durch die Zuordnung von IR-Banden geführt. Diese stimmen gut mit den hier berechneten Frequenzen überein. In experimentellen Raman- [197], Mikrowellen- [199] oder bei Elektronenbeugungsuntersuchungen [198] konnte SCl₂ dagegen nicht nachgewiesen werden.

Im Spektrum läßt sich die Thiothionylform von der Kettenform gut durch die schwächere Kopplung der intensitätsstarken S-X-Valenzschwingungen unterscheiden. Eine Verschiebung von etwa +20 bis +40 cm⁻¹ für ν_1 und ν_5 tritt beim Übergang von FSSF zu SSF₂ auf. Viel stärker unterscheiden sich die entsprechenden Schwingungsfrequenzen der Chlorisomere mit +140 cm⁻¹ bzw. 80 cm⁻¹. Auch die S-S-Streckschwingungen (ν_2) sollten gut zu unterscheiden sein. Eine experimentelle Charakterisierung mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie ist daher sinnvoll.

⁵(Δ_{\max} von 8 cm⁻¹ bei ClSSCl, 17 cm⁻¹ bei SCl₂, 32 bzw. 27 cm⁻¹ für FSSF und 18 cm⁻¹ bei SSF₂)

⁶IR-Gasphasen-Spektrum in einer Argon-Matrix [201]

⁷IR-Gasphasen-Spektrum in einer Argon- und Stickstoff-Matrix [202]

Tabelle 5.4: Schwingungsfrequenzen von ClSSCl und SSCI₂ in cm⁻¹ und Infrarotintensitäten in (km/mol) berechnet auf HF-SCF-, MP2- und CCSD(T)-Niveau unter Verwendung eines cc-pVTZ-Basissatzes.

ClSSCl						
Methode	$\nu_4(\text{A})$	$\nu_3(\text{A})$	$\nu_2(\text{A})$	$\nu_1(\text{A})$	$\nu_6(\text{B})$	$\nu_5(\text{B})$
HF	95.31(0.20)	216.59(0.001)	541.54(12.47)	562.39(24.35)	264.74(4.39)	540.30(77.49)
MP2	95.06(0.10)	209.43(0.19)	499.45(34.88)	555.67(5.67)	247.08(5.19)	488.31(100.14)
CCSD	92.38(0.14)	205.59(0.07)	505.50(27.27)	543.70(7.70)	246.48(4.29)	496.93(81.79)
CCSD(T) harm.	91.96	202.11	480.72	539.77	239.72	471.65
CCSD(T) anh.	-0.78	-1.67	-5.75	-6.13	-1.88	-5.46
CCSD(T) total	91.18	200.44	474.97	533.64	237.84	466.19
exp. [214]	92	202	466	546	244	461
SSCl ₂						
Methode	$\nu_6(\text{A}'')$	$\nu_4(\text{A}')$	$\nu_3(\text{A}')$	$\nu_2(\text{A}')$	$\nu_5(\text{A}'')$	$\nu_1(\text{A}')$
HF	209.22(1.19)	213.87(1.18)	292.49(4.56)	488.78(139.06)	491.44(135.88)	656.34(168.20)
MP2	185.43(7.56)	176.53(0.02)	259.46(15.10)	417.61(135.38)	386.13(150.55)	767.12(156.15)
CCSD	189.87(2.81)	187.84(0.46)	265.52(6.95)	444.40(113.53)	429.15(128.46)	693.06(155.90)
CCSD(T) harm..	181.65	173.89	251.72	416.99	394.37	699.02
CCSD(T) anh.	-1.24	-2.37	-2.46	-5.30	-4.98	-7.55
CCSD(T) total	180.41	171.52	249.26	411.69	389.39	691.47
exp. [200]				401	372	697
exp. [202]				403	377	699

 Tabelle 5.5: Schwingungsfrequenzen von FSSF und SSF₂ in cm⁻¹ und Infrarotintensitäten in (km/mol) berechnet auf HF-SCF-, MP2- und CCSD(T)-Niveau unter Verwendung eines cc-pVTZ-Basissatzes.

FSSF						
Methode	$\nu_4(\text{A})$	$\nu_3(\text{A})$	$\nu_2(\text{A})$	$\nu_1(\text{A})$	$\nu_6(\text{B})$	$\nu_5(\text{B})$
HF	192.77(2.63)	306.36(0.14)	596.57(0.01)	871.42(111.74)	359.96(15.95)	840.56(210.64)
MP2	188.27(1.89)	296.07(1.12)	629.28(0.86)	746.35(85.09)	326.45(13.61)	711.61(216.36)
CCSD	185.86(2.20)	290.27(0.60)	602.66(0.21)	780.80(87.10)	329.53(13.17)	749.06(200.66)
CCSD(T) harm.	182.93	285.86	604.88	745.62	319.51	713.48
CCSD(T) anh.	-2.02	-2.60	-7.04	-11.00	-2.81	-9.90
CCSD(T) total	180.91	283.26	597.83	734.62	316.70	703.58
exp. [213]	182.5	298.9	630.0	711.0	322.5	675.5
SSF ₂						
Methode	$\nu_6(\text{A}'')$	$\nu_4(\text{A}')$	$\nu_3(\text{A}')$	$\nu_2(\text{A}')$	$\nu_5(\text{A}'')$	$\nu_1(\text{A}')$
HF	306.92(0.60)	382.47(14.36)	479.49(11.87)	744.19(149.05)	858.93(175.23)	894.69(289.20)
MP2	273.57(0.01)	335.06(9.40)	411.21(6.21)	730.37(179.09)	697.36(152.92)	806.81(209.97)
CCSD	277.58(0.15)	346.94(11.64)	429.32(6.58)	747.10(48.42)	755.97(151.91)	797.91(336.62)
CCSD(T) harm.	268.29	334.30	411.340	730.49	718.73	770.15
CCSD(T) anh.	-2.42	-4.32	-5.84	-8.70	-12.46	-11.52
CCSD(T) total	265.87	329.98	405.50	721.79	706.26	758.64
exp. [213]	274	336.0	411.5	713.8	687.5	758.0
exp. [215] IR	274	330.0	411.2	718.5	692.3	760.5

5.1.3 Rotationskonstanten mit Schwingungskorrekturen

Der rotationsspektroskopische Nachweis eines Moleküls in einem Substanzgemisch gestaltet sich aufgrund der Fülle an Signalen sehr schwierig. Hier kann die Theorie dem Experiment durch genaue Vorhersagen der Rotationskonstanten wertvolle Hilfestellungen geben [203]. Mit Hilfe berechneter Rotationskonstanten und Dipolmomente ist es möglich, Rotations-Schwingungsspektren von Molekülen zu simulieren, was die Zuordnung der experimentellen Signale von unbekanntem Substanzen wie z. B. SSCl_2 ermöglicht.

Ausgangspunkt für eine hochgenaue Vorhersage von Rotationskonstanten ist eine gute Gleichgewichtsgeometrie r_e . Gleichgewichtsrotationskonstanten A_e , B_e und C_e werden nach Gl. (2.80) im Anschluß an die Geometrieoptimierung auf CCSD(T)-Niveau bestimmt und sind in Tabelle 5.7 zusammengefaßt. Die berechneten Gleichgewichtsrotationskonstanten sind abhängig vom Basissatz. Mit größeren Basissätzen werden auch die Rotationskonstanten größer und damit die Übereinstimmung mit dem Experiment besser. Die angegebenen experimentellen Rotationskonstanten sind im Schwingungsgrundzustand gemessen. Zum besseren Vergleich sind daher theoretisch ermittelte schwingungsgemittelte Rotationskonstanten A_0 , B_0 , C_0 erforderlich. Diese lassen sich nach Gl. (2.95) in erster Ordnung über Gl. (2.98) bestimmen. Daraus ergibt sich eine Schwingungskorrektur⁸ ΔB_{vib} nach

$$\Delta B_{\text{vib}} = B_e - B_0 = \frac{1}{2} \sum_r \alpha_r^B \quad (5.2)$$

für die berechneten Gleichgewichtsrotationskonstanten B_e

$$B_0 = B_e + \Delta B_{\text{vib}} . \quad (5.3)$$

Die benötigten Rotations-Schwingungs-Konstanten α_r^B werden nach Gl. (2.96) auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau berechnet und sind in Tabelle 5.6 aufgeführt.

Die CCSD(T)/cc-pVQZ- und CCSD(T)/cc-pCVQZ-Rotationskonstanten werden mit α_r^B aus CCSD(T)/cc-pVTZ-Berechnungen zu B_0 korrigiert. Tabelle 5.7 zeigt, daß schwingungsgemittelte Rotationskonstanten in der Regel kleiner sind als die Gleichgewichtswerte. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen liegt im Bereich von einigen MHz für die CCSD(T)/cc-pCVQZ-Berechnungen. Die Berechnungen mit kleineren Basissätzen zeigen deutlich größere Abweichungen. Die Vergleiche mit dem Experiment für ClSSCl , FSSF und SSF_2 legen den Schluß nahe, daß die berechneten SSCl_2 -Rotationskonstanten ähnliche Genauigkeit aufweisen. Sie könnten somit für einen rotationsspektroskopischen experimentellen Nachweis

⁸die beispielhaft für die Rotationskonstante B angegeben wird und analog für A und C gilt

Tabelle 5.6: Rotations-Schwingungs-Konstanten der jeweiligen Achse A in MHz ermittelt auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau für XSSX und SSX₂ (X= Cl, F)..

CISSCl			SSCl ₂			FSSF			SSF ₂		
A	Mode	α_r	A	Mode	α_r	A	Mode	α_r	A	Mode	α_r
C	7	-1.565	C	7	23.702	C	7	-0.504	C	7	11.002
C	8	0.875	C	8	-19.343	C	8	-0.369	C	8	-2.048
C	9	2.779	C	9	0.779	C	9	3.717	C	9	0.869
C	10	3.624	C	10	5.660	C	10	8.736	C	10	14.912
C	11	2.785	C	11	1.274	C	11	3.391	C	11	4.311
C	12	1.361	C	12	1.310	C	12	4.542	C	12	0.959
A	7	-6.811	A	7	9.111	A	7	-11.017	A	7	-14.648
A	8	13.689	A	8	-4.416	A	8	112.410	A	8	7.171
A	9	-40.775	A	9	4.428	A	9	-149.518	A	9	38.901
A	10	16.875	A	10	19.693	A	10	14.624	A	10	160.521
A	11	12.723	A	11	-3.085	A	11	28.094	A	11	-129.408
A	12	-0.890	A	12	-0.720	A	12	39.905	A	12	33.664
B	7	-4.788	B	7	-7.219	B	7	-5.606	B	7	0.806
B	8	3.070	B	8	2.057	B	8	3.571	B	8	-1.403
B	9	3.663	B	9	2.120	B	9	4.110	B	9	-4.161
B	10	3.091	B	10	5.162	B	10	11.104	B	10	7.711
B	11	4.065	B	11	3.157	B	11	3.523	B	11	24.121
B	12	1.835	B	12	5.300	B	12	3.298	B	12	-7.882

analog zum HSOH-Molekül [203] eingesetzt werden. Entsprechende experimentelle Arbeiten sind an der Universität Köln in Vorbereitung.

Die in Tabelle 5.7 angegebenen Dipolmomente sind über dessen Erwartungswert bestimmt [50]:

$$\langle \hat{\mu} \rangle = \langle \Psi | \hat{\mu} | \Psi \rangle . \quad (5.4)$$

Die Kettenform weist ein Dipolmoment μ_B in Richtung der Hauptträgheitsachse B auf, wohingegen die Thiothionylformen Dipolmomente entlang der Hauptträgheitsachsen A und C besitzen.

Die Zentrifugaldehnungskonstanten aus Kapitel 2.4.3 werden ebenfalls im Rahmen einer anharmonischen CCSD(T)/cc-pVTZ-Rechnung ermittelt. In der Literatur findet man für Difluordisulfan S-reduzierte⁹ und SSF₂ A-reduzierte Werte. Diese sind zusammen mit den berechneten Ergebnissen in Tabelle 5.8 aufgeführt. Es handelt sich im Vergleich zu den Rotationskonstanten A, B, C um einen um einen Faktor 10⁶ kleineren Effekt. Die berechneten Ergebnisse für die Fluorisomere stimmen gut mit den experimentellen Daten überein. Man kann annehmen, daß dies auch auf die Daten der Chlorisomere zutrifft.

⁹Für asymmetrische Moleküle wird der Ray'sche Parameter κ eingeführt, der den Grad der Asymmetrie eines Moleküls wiedergibt: $\kappa = \frac{(2B-A-C)}{A-C}$ [106]. Bei symmetrischen Kreiseln ($\kappa \approx \pm 1$) versagt der A-reduzierte Hamiltonoperator. In diesem Fall wird die S-Reduktion verwendet. Die Kettenform XSSX sollte mit $\kappa \approx -0.9$ mit Hilfe der S-Reduktion beschrieben werden.

¹S-reduzierter Hamiltonoperator

²A-reduzierter Hamiltonoperator

Tabelle 5.7: Rotationskonstanten A, B, C in MHz und Dipolmomente μ in Debye für XSSX und SSX₂ (X= Cl, F).

Molekül		CCSD(T) cc-pVTZ	CCSD(T) cc-pVQZ	CCSD(T) cc-pCVQZ	exp
ClSSCl	A _e	5376.05	5449.90	5515.57	
	B _e	1377.22	1392.11	1399.18	
	C _e	1218.82	1231.17	1237.86	
	A ₀	5378.64	5452.49	5518.16	5533.19(16) [199]
	B ₀	1371.75	1386.64	1393.71	1393.84(1) [199]
	C ₀	1213.89	1226.24	1232.93	1232.67(1) [199]
	μ_B	-0.8795	-0.8795	-0.8499	
Cl2SS	A _e	2641.31	2686.99	2714.72	
	B _e	2531.44	2561.23	2585.39	
	C _e	1405.76	1426.45	1439.92	
	A ₀	2628.80	2674.49	2702.21	
	B ₀	2526.15	2555.94	2580.10	
	C ₀	1399.07	1419.76	1433.23	
	μ_C	-0.7132	-0.6418	-0.6132	
	μ_A	-0.3508	-0.3163	-0.2690	
FSSF	A _e	10963.74	11130.86	11300.20	
	B _e	2749.01	2775.31	2788.87	
	C _e	2547.81	2567.47	2579.33	
	A ₀	10946.49	11113.60	11282.94	11273.5973(34) [211, 216]
	B ₀	2739.00	2765.31	2778.86	2781.96386(11) [211, 216]
	C ₀	2538.05	2557.71	2569.57	2569.96600(10) [211, 216]
	μ_B	-1.5175	-1.4444	-1.3963	1.45 [217]
F2SS	A _e	8084.58	8169.32	8244.64	
	B _e	3896.24	3938.44	3973.79	
	C _e	2990.80	3021.76	3046.13	
	A ₀	8036.48	8121.22	8196.54	8179.1(1) [210, 211]
	B ₀	3886.64	3928.84	3964.19	3968.2(1) [210, 211]
	C ₀	2975.79	3006.75	3031.13	3033.2(1) [210, 211]
	μ_C	-1.0888	-0.9907	-0.9349	
	μ_A	-0.0736	-0.1503	-0.1254	

Tabelle 5.8: Zentrifugaldehnungskonstanten D in kHz für XSSX und SSX₂ (X= Cl, F).

Molekül	Dehnungskonstanten	CCSD(T)/cc-pVTZ	exp. [216, 218]
ClSSCl ¹	D _J	0.5369	
	D _K	22.2058	
	D _{JK}	-4.8166	
	d ₁	-0.1311	
	d ₂	-0.0081	
SSCl ₂ ²	Δ_J	0.5996	
	Δ_K	1.2474	
	Δ_{JK}	-0.0549	
	δ_J	0.2207	
	δ_K	0.4945	
SSCl ₂ ¹	Δ_J	0.5996	
	Δ_K	1.2474	
	Δ_{JK}	-0.0549	
	δ_J	0.2207	
	δ_K	0.4945	
FSSF ¹	D _J	1.0593	1.08913(8)
	D _K	45.7072	52.1043(15)
	D _{JK}	-6.1001	-6.7743(7)
	d ₁	-0.1665	-0.1764(1)
	d ₂	-0.0174	-0.0172(1)
SSF ₂ ²	Δ_J	0.9227	0.9581(5)
	Δ_K	4.8220	5.1670(20)
	Δ_{JK}	4.3390	4.4942(30)
	δ_J	0.1891	0.20047(25)
	δ_K	3.4352	3.5439(68)

5.1.4 Übergangszustände

Theoretische Untersuchungen zur Aktivierungsenergie und Struktur des Übergangszustandes können für die Syntheseplanung, z. B. bei der Auswahl der Reaktionsbedingungen, hilfreich sein.

Die Isomerisierung könnte als eine unimolekulare 1,2-Verschiebung des Halogenatoms über einen dreigliedrigen Übergangszustand, in dem das wandernde Halogenatom zwischen den beiden Schwefelatomen gebunden wird, ablaufen. Andere Möglichkeiten sind Zerfallsreaktionen,



die aber mit einer höheren Aktivierungsenergie verbunden wären [205]. Daher sollte die unimolekulare Isomerisierung bevorzugt ablaufen. Denkbar ist auch ein bimolekularer Übergangszustand [193]. Untersucht wird im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der CC-Methode nur eine unimolekulare 1,2-Verschiebung.

Der dreigliedrige unimolekulare Übergangszustand wird, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, durch CCSD(T)/cc-pVTZ-Berechnungen bestimmt. Die Geometrie des Übergangszustandes ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die S-S-Bindung verkürzt sich deutlich im Vergleich zur Kettenform von 197.78 auf 189.23 pm und besitzt somit bereits einen starken Doppelbindungscharakter. Die S-Cl-Bindung bleibt nahezu unverändert. SSCI-Winkel (110°) und Diederwinkel (93.96°) des Übergangszustandes liegen zwischen den Ergebnissen von ClSSCl und SCl₂.

Die Energie des Übergangszustandes wird mit Hilfe von E_{ZPE} aus harmonischen Schwingungsfrequenzen auf gleichem Niveau korrigiert (+ 3.35 kcal/mol). Die Aktivierungsenergie ΔE^\ddagger zwischen ClSSCl und dem Übergangszustand beträgt unter Berücksichtigung von Nullpunktsschwingungseffekten 42.6 kcal/mol (vgl. Abbildung 5.1). Semiempirische Berechnungen [217] ergaben deutlich zu niedrige Werte von ± 3 kcal/mol. Neuere Berechnungen sagen eine Aktivierungsenergie [205] von 40-48 kcal/mol voraus. Diese Vorhersagen stimmen gut mit der hier gefundenen Aktivierungsenergie überein.

Vergleichsrechnungen für das Fluorisomer lassen erhebliche Zweifel aufkommen, daß es sich um einen unimolekularen Prozeß handelt. Der Übergangszustand des Fluorisomers besitzt eine ähnliche Struktur wie der bei der Chlorisomerisierung gefundene (vgl. Abb. 5.3). Die Bindungsabstände ähneln der etwas stabileren verzweigten SSF₂-Form. Die nullpunktsschwingungskorrigierte Aktivierungsenergie von FSSF zum Übergangszustand beträgt 49.6 kcal/mol (vgl. Abb. 5.2). Berechnungen auf DFT- und MP2-Niveau liefern für die Aktivierungsenergie übereinstimmende Ergebnisse von 40 bis 50 kcal/mol [193,194]. Ein experimenteller Wert für die Aktivie-

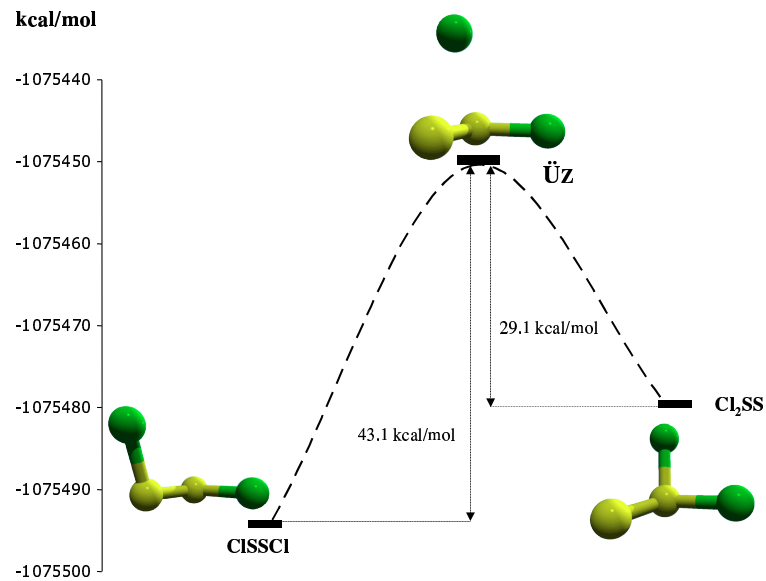


Abbildung 5.1: Unimolekularer Übergangszustand von Dichlordisulfan und Thiothionylchlorid ($\text{ClSSCl} \rightleftharpoons \text{SSCl}_2$).

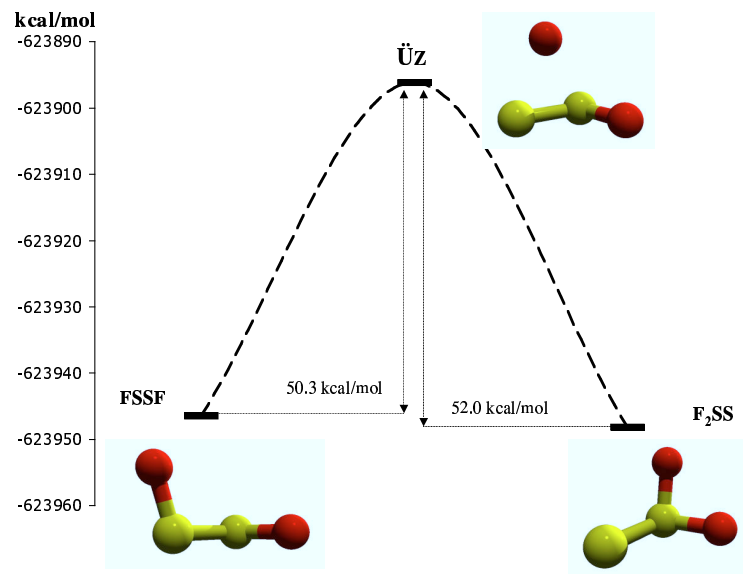


Abbildung 5.2: Unimolekularer Übergangszustand von Difluorodisulfan und Thiothionylfluorid ($\text{FSSF} \rightleftharpoons \text{SSF}_2$).

rungsenergie ist nicht bekannt. Allerdings legen die experimentellen Beobachtungen wie eine Umwandlung von FSSF in SSF₂ bei niedrigen Temperaturen [207,208] und moderate Reaktionsbedingungen bei der Synthese [211] beider Fluorisomere eine deutlich niedrigere Aktivierungsbarriere nahe. Für den Reaktionsmechanismus kann daher eine unimolekulare 1,2-Umlagerung zwischen den beiden Fluorisomeren mit dem hier gefundenen Übergangszustand ausgeschlossen werden. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse des unimolekularen Mechanismus mit denen der DFT-Methode läßt die Suche nach energetisch niedrigeren Übergangszuständen mit Hilfe dieser vielversprechend erscheinen.



Abbildung 5.3: CCSD(T)-Geometrie der unimolekularen Übergangszustände für die Chlor- und Fluorisomere.

5.2 Berechnung von Struktur- und Rotations-Schwingungs-Parametern für die Moleküle CHCl_2F und CHClF_2

Genaueres spektroskopisches Datenmaterial aus Experiment und Theorie ist wichtig für den Nachweis der Moleküle Chlorodifluormethan (CHClF_2) und Dichlorfluormethan (CHCl_2F) in der Atmosphäre [219]. Chlorodifluormethan wird z. B. als teilhalogenerter FCKW-Ersatzstoff eingesetzt, da sein Ozonabbaupotential geringer ist als das von vollhalogenerter FCKW-Verbindungen [220]. Bereits bei dieser Molekülgröße kommt es innerhalb der hochaufgelösten Schwingungsspektroskopie aufgrund der Fülle von Signalen bei der Auswertung zu Schwierigkeiten, da die Untersuchungen in der Atmosphäre in Gegenwart verschiedenster Moleküle und Isotope durchgeführt werden müssen. Aber auch bei Experimenten in Labor sind bereits die Signale aufgrund der Vielzahl besetzter Rotationsniveaus bei Rotations-Schwingungs-Spektren oder dem Auftreten von Kombinations- und Oberschwingungen in IR-Spektren schwierig zuzuordnen. Für die Interpretation experimenteller Befunde können daher berechnete Eigenschaften hilfreich sein. Die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen von Strukturparametern, Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten für die beiden Moleküle zeigen, daß wichtige Informationen mit guter Genauigkeit auch für größere Moleküle mit Hilfe von von CC-Näherungsmethoden wie CCSD(T) berechnet werden können.

5.2.1 Geometrieparameter

Tabelle 5.9 zeigt die berechneten Geometrieparameter auf HF-SCF-, MP2- und CCSD(T)-Niveau für die ^{35}Cl -Isotopomere. Dabei entsprechen die Angaben für CCSD(T)/cc-pCVQZ-Bindungslängen den besten durchgeführten Rechnungen. Diese werden mit Hilfe anharmonischer Beiträge¹⁰ korrigiert und liefern die angegebenen r_g - und r_z -Abstände. Als experimentelle Werte für CHClF_2 sind r_z - und r_s -Bindungsabstände aus IR-spektroskopischen Untersuchungen angegeben [221]. Die experimentellen Daten im Falle von CHCl_2F sind mit großen Fehlern behaftet und teilweise unvollständig. In der Literatur sind meist andere Winkel zur Charakterisierung der Molekülgeometrie angegeben. Daher sind zusätzlich Winkelangaben für die CCSD(T)/cc-pCVQZ-Geometrien am Ende der Tabelle aufgeführt.

Am besten lassen sich im Falle von CHClF_2 die berechneten r_z -Geometrien mit den experimentellen r_z -Ergebnissen aus Ref. [221] vergleichen. Die berechneten CH-Bindungslängen weichen vom experimentellen Wert um etwa einen halben Pikometer

¹⁰ $(r_g - r_e)$ und $(r_z - r_e)$ nach Gl. (2.100) bzw. (2.101) bestimmt auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau

ab. Für die CF-Bindungslänge des CHClF_2 -Moleküls liegt die Differenz zwischen Experiment und Rechnung etwas höher und dessen CCl-Bindungslänge wird um circa einen Pikometer überschätzt. Die Bindungswinkel der beiden Moleküle sind dem Tetraederwinkel von 109.47° sehr ähnlich und weichen maximal um 1.5° vom experimentellen Wert ab.

Die großen Differenzen zwischen experimentellen Ergebnissen und berechneten r_g - bzw. r_z -Werten für CF- und CCl-Abstände des CHCl_2F -Moleküls liegen teilweise sogar außerhalb des angegebenen experimentellen Fehlers. In diesem Fall scheinen die theoretischen Ergebnisse verlässlicher als die experimentellen Daten. Der berechnete $r_z(\text{CH})$ -Abstand im CHCl_2F -Molekül stimmt dagegen gut mit den experimentellen Werten überein.

Tabelle 5.9: Gleichgewichtsgeometrien von CHCl_2F und CHClF_2 in pm und Grad im Vergleich mit experimentellen Geometrien

	Methode	Basis	$r(\text{CH})$	$r(\text{CF})$	$r(\text{CCl})$	$\angle(\text{HCF})$	$\angle(\text{HCCl})$	$\tau(\text{HCFCl})$	
CHClF_2	HF	cc-pVTZ	107.447	131.320	176.350	110.218	108.900	120.275	
	MP2	cc-pVTZ	107.906	133.529	175.754	109.965	109.137	120.383	
	CCSD	cc-pVTZ	107.856	133.070	176.115	110.003	109.093	120.386	
	CCSD(T)	cc-pVTZ	108.040	133.523	176.640	110.044	109.049	120.342	
	CCSD(T)	cc-pVQZ	108.319	133.414	176.152	110.029	109.191	120.414	
	CCSD(T)	cc-pCVQZ	108.435	133.526	175.817	109.989	109.287	120.466	
	r_g	³		110.590	134.278	176.526			
	r_z	⁴		109.312	133.531	176.391			
	exp. [221]	r_z		109.8	135.4	174.2		110.7	
	exp. [221]	r_s		109.8	134.6	174.2		110.8	

$\angle(\text{FCF})$: r_z 106.7° [221], r_s 107.5° [221], CCSD(T)/cc-pCVQZ 108.19° ;
 $\angle(\text{FCCl})$: r_z 111.0° [221], r_s 110.5° [221], CCSD(T)/cc-pCVQZ 109.68° ;

	Methode	Basis	$r(\text{CH})$	$r(\text{CF})$	$r(\text{CCl})$	$\angle(\text{HCF})$	$\angle(\text{HCCl})$	$\tau(\text{HCFCl})$	
CHCl_2F	HF	cc-pVTZ	107.193	131.955	176.053	109.897	108.348	119.354	
	MP2	cc-pVTZ	107.738	134.340	175.651	109.614	108.481	119.429	
	CCSD	cc-pVTZ	107.602	133.852	176.053	109.664	108.427	119.366	
	CCSD(T)	cc-pVTZ	107.797	134.295	176.565	109.742	108.425	119.423	
	CCSD(T)	cc-pVQZ	108.134	134.224	176.031	109.664	108.509	119.393	
	CCSD(T)	cc-pCVQZ	108.263	134.370	175.759	109.590	108.563	119.365	
	r_g	³		110.419	135.121	176.468			
	r_z	⁴		109.140	134.893	176.333			
	exp. [222]		109.3	141	173				
	exp. [223]		108.9						
	exp. [224]			141 ± 3	173 ± 4				

$r(\text{ClCl})$: 287 pm [224], CCSD(T)/cc-pCVQZ 290.415 pm; $r(\text{ClF})$: 256 pm [224], CCSD(T)/cc-pCVQZ 254.148 pm;
 $\angle(\text{ClCCl})$: 112° [224], CCSD(T)/cc-pCVQZ 111.415° ; $\angle(\text{FCCl})$: 109° [224], CCSD(T)/cc-pCVQZ 109.343° ;

$${}^3r_e(\text{CCSD(T)/cc-pCVQZ}) + (r_g - r_e)(\text{CCSD(T)/cc-pVTZ})$$

$${}^4r_e(\text{CCSD(T)/cc-pCVQZ}) + (r_z - r_e)(\text{CCSD(T)/cc-pVTZ})$$

5.2.2 Schwingungsfrequenzen

Beide Moleküle besitzen C_s -Symmetrie. Es treten sechs A' - und drei A'' -Schwingungsfrequenzen auf, die IR- und Raman-aktiv sind. Die besten berechneten Ergebnisse sind die Fundamentalfrequenzen „CCSD(T) total“ in Tabelle 5.10, berechnet auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau nach Gl. (2.88). Diese werden mit den experimentellen Werten aus der Literatur verglichen.

Die CH-Streckschwingungen $\nu_1(A')$ beider Moleküle unterscheiden sich kaum. Die berechneten Fundamentalfrequenzen überschätzen die experimentellen Ergebnisse um etwa 1%. ClCH- bzw. FCH-Winkeldeformationsschwingungen, im Falle des CHF_2Cl bzw. des CHCl_2F -Moleküls als $\nu_2(A')$ gekennzeichnet, werden in ähnlicher Größenordnung wie ν_1 auf CCSD(T)-Niveau überschätzt. $\nu_3(A')$ weist eine hohe Intensität auf und entspricht einer CF-Streckschwingung, welche sich gut für Atmosphärenspektroskopie eignet. Die berechnete Fundamentalfrequenz der CF-Streckschwingung des CHCl_2F -Moleküls liegt 20-30 cm^{-1} über den experimentellen Werten. Die ν_3 -Frequenz des CHClF_2 -Moleküls liegt zwischen den beiden stark abweichenden Angaben aus der Literatur. Da die hier angegebenen Fundamentalfrequenzen in der Regel die experimentellen Werte überschätzen, sollte man die 1127 cm^{-1} aus der neueren Ref. [221] als Vergleich heranziehen. ν_4 entspricht in beiden Molekülen einer CCl-Streckschwingung, für welche die theoretischen Ergebnisse gut mit den experimentellen übereinstimmen. Für das CHClF_2 -Molekül sind $\nu_6(A')$ und $\nu_9(A'')$ FCCl-Winkeldeformationsschwingungen. FCCl-Winkeldeformationsschwingungen von CHCl_2F sind $\nu_5(A')$ und $\nu_9(A'')$ zuzuordnen. In beiden Fällen werden die Frequenzen aus den neueren Referenzen [221] und [225] bis auf wenige Wellenzahlen genau vorhergesagt. Die XCX-Winkelschwingungen ($\nu_5(A')$ mit X=F für CHClF_2 und $\nu_6(A')$ mit X=Cl für CHCl_2F der beiden Moleküle können präzise vorhergesagt werden. Die XCH-Winkeldeformationsschwingung $\nu_7(A'')$ stimmt für das CHCl_2F -Molekül (X=Cl) besser mit dem Experiment überein. Die CCl-Streckschwingung $\nu_8(A'')$ in CHCl_2F und die CF-Streckschwingung $\nu_8(A'')$ des CHClF_2 -Moleküls sind aufgrund ihrer hohen Intensität im Spektrum gut lokalisierbar. Sie unterscheiden sich stark und sind damit charakteristisch für das jeweilige Molekül. Während die berechnete CF-Streckschwingung um 1-2% überschätzt wird, liegt die berechnete CCl-Fundamentalfrequenz nur etwa 0.5% über den experimentellen Werten. Die ClCF-Winkeldeformationsschwingungen $\nu_9(A'')$ weichen dagegen bei beiden Molekülen nur um 2 cm^{-1} von den spektroskopisch bestimmten Frequenzen ab.

Die angegebenen harmonischen Frequenzen auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau überschätzen die experimentellen Werte. Erst die Berücksichtigung anharmonischer Effekte korrigieren die Ergebnisse um 1-5% nach unten und verbessern damit die Übereinstimmung mit dem Experiment.

Tabelle 5.10: Schwingungsfrequenzen von CHClF_2 und CHCl_2F in cm^{-1} und Intensitäten (km/mol) unter Verwendung eines cc-pVTZ-Basissatzes

CHClF_2										
Methode	$\nu_9(\text{A}^\nu)$	$\nu_6(\text{A}^\dagger)$	$\nu_5(\text{A}^\dagger)$	$\nu_4(\text{A}^\dagger)$	$\nu_8(\text{A}^\nu)$	$\nu_3(\text{A}^\dagger)$	$\nu_2(\text{A}^\dagger)$	$\nu_7(\text{A}^\nu)$	$\nu_1(\text{A}^\dagger)$	
HF	397.57(1.0)	449.73(0.3)	658.10(9.2)	875.02(172.6)	1247.8152(273.1)	1293.89(246.2)	1464.80(97.5)	1524.61(30.1)	3321.94(20.1)	
MP2	375.37(0.6)	423.59(0.2)	610.16(6.4)	836.94(147.7)	1147.03(226.8)	1178.55(223.5)	1364.65(68.5)	1412.57(15.7)	3211.0634(14.7)	
CCSD	376.93(0.7)	426.78(0.4)	617.35(6.9)	839.89(135.1)	1171.94(226.9)	1210.79(216.5)	1376.53(74.6)	1428.44(21.1)	3203.70(15.82)	
CCSD(T) harm.	371.08	419.11	607.61	824.08	1148.65	1185.06	1355.50	1407.86	3178.33	
CCSD(T) anh	-3.35	-4.51	-6.54	-11.85	-22.50	-26.91	-30.12	-34.07	-132.29	
CCSD(T) total	367.73	414.60	601.07	812.23	1126.14	1158.14	1325.38	1373.79	3046.04	
exp. [226]	365	422	595	809	1116	1178	1311	1347	3023	
exp. [221]	365.0	412.9	596.3	809.25	1109.0	1127.5	1313.2	1351.3	3020.5	

CHCl_2F										
Methode	$\nu_6(\text{A}^\dagger)$	$\nu_9(\text{A}^\nu)$	$\nu_5(\text{A}^\dagger)$	$\nu_4(\text{A}^\dagger)$	$\nu_8(\text{A}^\nu)$	$\nu_3(\text{A}^\dagger)$	$\nu_7(\text{A}^\nu)$	$\nu_2(\text{A}^\dagger)$	$\nu_1(\text{A}^\dagger)$	
HF	298.07(0.2)	402.92(0.4)	496.85(1.8)	797.19(46.4)	888.63(258.9)	1244.00(213.4)	1386.36(75.5)	1477.41(23.0)	3335.21(4.2)	
MP2	284.36(0.1)	377.41(0.24)	469.80(1.3)	763.90(38.1)	840.81(229.5)	1127.17(182.6)	1285.94(53.6)	1368.00(13.3)	3213.46(2.8)	
CCSD	284.27(0.1)	380.47(0.4)	471.05(1.4)	762.89(35.7)	850.29(212.3)	1159.04(181.2)	1297.61(56.4)	1384.84(15.7)	3215.20(3.4)	
CCSD(T) harm.	279.65	373.69	463.06	749.96	827.23	1133.05	1275.47	1363.75	3189.17	
CCSD(T) anh	-2.50	4.12	-4.72	-9.86	-16.80	-26.77	-27.12	-32.48	-138.42	
CCSD(T) total	277.15	369.57	458.34	740.11	810.43	1106.29	1248.35	1331.27	3050.75	
exp. [225]	277.2	367.4	458.2	743.9	807.17	1079.43	1239.19	1312	3024.8	
exp. [222]	277	367	457	743	804	1082	1241	1312	3028	

Die beste CCSD(T)-Rechnung konnte aufgrund des großen Rechenaufwandes lediglich mit einer kleinen cc-pVTZ-Basis durchgeführt werden. Wie in Kapitel 4.3 deutlich geworden ist, sind die hier beobachteten Diskrepanzen zum großen Teil auf die vernachlässigten Elektronenkorrelation- und Basissatzeffekte zurückzuführen.

5.2.3 Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten

Die in Tabelle 5.11 angegebenen Gleichgewichtsrotationskonstanten A_e , B_e , C_e und Rotationskonstanten des Schwingungsgrundzustandes A_0 , B_0 , C_0 werden analog zu Kapitel 5.1.3 ermittelt. Schwingungskorrigierte Rotationskonstanten A_0 , B_0 , C_0 bestimmt nach Gl. (5.3) mit Gleichgewichtsrotationskonstanten aus CCSD(T)/cc-pCVQZ Rechnungen und Schwingungskorrekturen ΔA_{vib} , ΔB_{vib} und ΔC_{vib} auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau stimmen gut mit den experimentellen Rotationskonstanten überein. Die maximale Abweichung beträgt lediglich 0.2 %. Die hier bestimmten Schwingungskorrekturen ΔA_{vib} , ΔB_{vib} und ΔC_{vib} können nach den in Kapitel 2.5.1 beschriebenen Verfahren auch zur Verbesserung der Bestimmung der Strukturparameter der Moleküle eingesetzt werden. Dazu sind allerdings noch Berechnungen an anderen Isotopomeren nötig.

Auch die Zentrifugaldehnungskonstanten aus Tabelle 5.12, ermittelt mit Hilfe einer CCSD(T)/cc-pVTZ Berechnung nach Kapitel 2.4.3, entsprechen qualitativ gut den experimentellen Beobachtungen. Die in Ref. [225] nicht ermittelbare D_{JK} -Konstante kann mit Hilfe der durchgeführten Rechnungen angegeben werden.

Tabelle 5.11: Rotationskonstanten A, B, C in MHz für CHClF_2 und CHCl_2F

Molekül		CCSD(T) cc-pVTZ	CCSD(T) cc-pVQZ	CCSD(T) cc-pCVQZ	exp.
CHClF_2	A_e	10286.70	10311.33	10299.30	
	B_e	4843.31	4863.47	4873.82	
	C_e	3502.95	3516.93	3521.29	
	A_0	10226.80	10251.43	10239.40	10234.70 [227]
	B_0	4821.68	4841.85	4852.20	4861.25 [227]
	C_0	3483.56	3497.54	3501.91	3507.44 [227]
CHCl_2F	A_e	6992.18	7014.86		
	B_e	3283.41	3303.78		
	C_e	2338.23	2351.25		
	A_0	6958.36	6981.06		6988.77 [225]
	B_0	3269.19	3289.56		3307.22 [225]
	C_0	2326.27	2339.29		2349.97 [225]

Tabelle 5.12: Zentrifugaldehnungskonstanten D in kHz für CHClF_2 und CHCl_2F .

Molekül	Dehnungskonstanten	CCSD(T)/cc-pVTZ	exp. [227]
CHClF_2 ¹	D_J	0.001250	0.001286
	D_{JK}	0.006160	0.006275
	D_K	0.003301	0.003518
	d_1	-0.000427	-0.000442
	d_2	-0.000134	-0.000140
CHCl_2F ²	D_J	0.000804	0.000767
	D_K	0.007969	0.007015
	d_1	-0.000292	-0.000291
	d_2	-0.000046	-0.000072
	D_{JK}	-0.000347	

¹S-reduziert, experimentelle Werte aus Ref. [220]

²S-reduziert, experimentelle Werte aus Ref. [225]

5.3 Bindungsabstände der Moleküle BH und CH⁺: Elektronischer Beitrag zum Trägheitsmoment

Trotz genauer theoretischer Vorhersagen der Bindungslängen des Borhydrid- und Carbenylium-Moleküls beobachtet man eine überraschend große Diskrepanz (etwa 0.2-0.3 pm) zu den experimentellen Resultaten [228, 229]. Im Folgenden werden mögliche Ursachen dafür untersucht. So werden zunächst hochgenaue Gleichgewichtsgeometrien mit Hilfe des Additionsschemas aus Kapitel 4 berechnet. Weiterhin werden experimentelle Rotationskonstanten, aus denen experimentelle Strukturinformationen für beide Moleküle abgeleitet werden können, einer erneuten Analyse unterzogen. Dazu werden neben den bereits bekannten Schwingungskorrekturen für experimentellen Rotationskonstanten auch die Effekte des in der Regel vernachlässigten elektronischen Beitrages zum Trägheitsmoment untersucht. Aus den unter Berücksichtigung dieser beiden Beiträge erhaltenen Gleichgewichtsrotationskonstanten werden die experimentellen Bindungslängen des BH- und CH⁺-Moleküls neu bestimmt.

5.3.1 Berechnungen hochgenauer Gleichgewichtsgeometrien für BH und CH⁺ mit Hilfe des Coupled-Cluster Additionsschemas

Wie in Kapitel 4 gezeigt können über die vorgestellten Additionsschemata hochgenaue Gleichgewichtsgeometrien berechnet werden. Nach den dort vorgestellten Untersuchungen kann man davon ausgehen, daß die mit CCSD(T)/cc-pV6Z(fc) + $\Delta_{\text{core/cc-pCVQZ}}$ + $\Delta_{\text{CCSDT/cc-pVTZ}}$ + $\Delta_{\text{CCSDTQ/cc-pVDZ}}$ berechneten r_e -Geometrien gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen.¹¹ Voruntersuchungen in Tabelle 5.13 auf CCSD(T)-Niveau zeigen, daß eine gute Beschreibung von Innerschalenkorrelationsbeiträgen für die beiden Moleküle wichtig ist, da diese die Bindungsabstände um etwa 0.2 pm verkürzen. Die Effekte durch die volle Berücksichtigung aller Dreifachanregungen im Vergleich zu einer störungstheoretischen Behandlung über $\Delta_{\text{CCSDT/cc-pVTZ}}$ bzw. Vierfachanregungseffekte $\Delta_{\text{CCSDTQ/cc-pVDZ}}$ sind dagegen mit weniger als 0.05 pm bei BH und 0.01 pm bei CH⁺ um eine Größenordnung kleiner (vgl. Tabelle 5.14). Wie die Übereinstimmung der besten CCSD(T)/cc-pCV5Z(ae)-Rechnung (Tabelle (5.13)) mit den Bindungslängen einer (CCSD(T)/cc-pV6Z + $\Delta_{\text{core/cc-pCVQZ}}$)-Berechnung (Tabelle 5.14) zeigt, werden

¹¹(mittlerer Fehler $\Delta = 0.003$ pm, $\overline{\Delta} = 0.024$ pm, $\Delta_{\text{max}} = 0.068$ pm, $\Delta_{\text{std}} = 0.029$ pm)

Innerschalenkorrelationsbeiträge mit Hilfe des Additionsschemas gut beschrieben. Trotz der hier durchgeführten hochgenauen Berechnungen mit Hilfe des CC-Additionsschema weichen die erhaltenen Bindungslängen mit 123.02 pm für BH und 112.79 pm für CH⁺ beträchtlich von den experimentellen Werten 123.24 pm [228] bzw. 113.09 pm [229] ab.

Die Untersuchungen der Ergebnisse des Additionsschemas liefern keinen Hinweis auf eine unzureichende theoretische Beschreibung der beiden Moleküle.

Tabelle 5.13: Gleichgewichtsbindungsabstände (in pm) für BH und CH⁺ bestimmt auf CCSD(T)-Niveau mit Hilfe unterschiedlicher Basissätze mit und ohne Berücksichtigung von Innerschalenkorrelation.

Method	Basis	BH	CH ⁺
CCSD(T)	cc-pV5Z(fc)	123.266	112.932
CCSD(T)	cc-pV6Z(fc)	123.254	112.933
CCSD(T)	cc-pV5Z(ae)	122.205	112.467
CCSD(T)	cc-pV6Z(ae)	122.519	112.611
CCSD(T)	cc-pCVQZ(ae)	123.017	112.824
CCSD(T)	cc-pCV5Z(ae)	122.947	112.770

fc: *frozen-core*-Rechnung, ae: *All-electron* -Rechnung

Tabelle 5.14: Gleichgewichtsbindungsabstände (in pm) unter Berücksichtigung von Δ_{core} -, Δ_{CCSDT} - und Δ_{CCSDTQ} -Beiträgen mit Hilfe des Additionsschemas aus Kapitel 4.

Method	BH	CH ⁺
CCSD(T)/cc-pV6Z(fc) + Δ_{core} /cc-pCVQZ	122.956	112.779
CCSD(T)/cc-pV6Z(fc) + Δ_{core} /cc-pCVQZ + Δ_{CCSDT} /cc-pVTZ	122.971	112.791
CCSD(T)/cc-pV6Z(fc) + Δ_{core} /cc-pCVQZ + Δ_{CCSDT} /cc-pVTZ + Δ_{CCSDTQ} /cc-pVDZ	123.017	112.794

5.3.2 Berechnete Schwingungskorrekturen für experimentelle Rotationskonstanten

Die in Tabelle 5.16 angegebenen Gleichgewichtsabstände aus den Referenzen [228] und [229] werden mit Hilfe experimenteller Rotationskonstanten neu bestimmt. Das Verfahren wurde bereits in Kapitel 2.5 erläutert. Die so erhaltenen empirische Bindungslängen sollten (wie in Kapitel 4 demonstriert) gut mit denen der Ergebnisse des Additionsschemas übereinstimmen. Über Gl. (5.3)

$$B_e = B_0 - \Delta B_{\text{vib}}$$

werden die experimentellen Rotationskonstanten des Grundzustandes B_0 der beiden Moleküle mit Hilfe berechneter Schwingungskorrekturen ΔB_{vib} in Gleichgewichtsrotationskonstanten B_e umgewandelt. Die Schwingungskorrekturen werden nach Gl. (5.2) mit Hilfe von berechneten Schwingungs-Rotationskonstanten α_r^B (2.96) berechnet. Die ΔB_{vib} -Korrekturterme für BH und CH⁺ sind in Tabelle 5.15 aufgeführt. Die aus Gl. (5.3) erhaltenen Gleichgewichtsrotationskonstanten sind über Gl. (2.80) mit r_e -Abständen verknüpft.

Wie in Tabelle 5.16 zu sehen, unterscheiden sich die auf diese Weise neu bestimmten empirischen r_e -Abstände mit 123.21 pm für BH und 113.09 pm für CH⁺ kaum von den experimentellen r_e -Werten aus der Literatur.

Tabelle 5.15: Schwingungskorrekturen ΔB_{vib} (in MHz) bestimmt auf CCSD(T)/cc-pCVQZ-Niveau nach Gl. (5.2) zur Korrektur experimentell ermittelter Rotationskonstanten B_0 .

ΔB_{vib}	BH	CH ⁺
$B_e - B_0$ in MHz	6314.9	7414.2

5.3.3 Elektronische Beiträge zu Trägheitsmomenten und Rotationskonstanten

Als weitere mögliche Ursache für die große Abweichung von experimenteller bzw. empirischer Geometrie und den berechneten r_e -Abständen des Additionsschemas werden die Effekte von elektronischen Beiträgen zum Trägheitsmoment untersucht. Diese werden in Regel bei der Bestimmung experimenteller Rotationskonstanten B_0 und daraus gewonnenen Strukturparametern vernachlässigt. Jedoch kann dieser

analog zu den berechneten Schwingungskorrekturen ΔB_{vib} als zusätzlicher Korrekturterm ΔB_{el} von den experimentell bestimmten Rotationskonstanten abgezogen werden:

$$B_e = B_0 - \Delta B_{\text{vib}} - \Delta B_{\text{el}} . \quad (5.7)$$

Der elektronische Beitrag zur Rotationskonstante ergibt sich aus der Berücksichtigung des entsprechenden elektronischen Beitrages I^{Elektron} zum Trägheitsmoment des Moleküls [230]:

$$I^{\text{Elektron}} = -\frac{m_e}{m_p} g^{\text{el}} I^{\text{Kern}} . \quad (5.8)$$

Die darin auftretenden Größen sind die Elektronenmasse m_e , die Masse eines Protons m_p und g^{el} als der elektronische Beitrag zum Rotations- g -Tensors.

Der Rotations- g -Tensor beschreibt die zusätzliche Aufspaltung eines Rotationsspektrums in der Gegenwart eines externen magnetischen Feldes. g stellt die Größe des magnetischen Moments dar, hervorgerufen, durch die Rotationsbewegung der Elektronen und Kerne des Moleküls. Es kann in einen Kern-Beitrag und einen elektronischen Beitrag $g = g^{\text{Kern}} + g^{\text{el}}$ unterteilt werden [230]. Der elektronische Beitrag ist proportional zum paramagnetischen Anteil der Magnetisierbarkeiten. Verwendet man zur Beschreibung des Trägheitsmoment eines Moleküls Atommassen anstatt Kernmassen (was üblicherweise geschieht) ist der tatsächlich zu berücksichtigende Beitrag des elektronischen Trägheitsmomentes $I^{\text{el}'}$ klein. Aufgrund dieser Tatsache können Rotationskonstanten mit Hilfe einer Taylorreihe

$$B \sim \frac{1}{I^{\text{Atom}}} - \frac{I^{\text{el}'}}{(I^{\text{Atom}})^2} + \dots . \quad (5.9)$$

entwickelt werden. Werden höhere Glieder der Entwicklung vernachlässigt, ist der Korrekturbeitrag in Gl. (5.7) als

$$\Delta B_{\text{el}} = \frac{8\pi^2 c}{h} \cdot \frac{I^{\text{el}'}}{(I^{\text{atom}})^2} . \quad (5.10)$$

gegeben. Wie schon erwähnt wird der elektronische Beitrag zum Trägheitsmoment eines Moleküls bei der Auswertung experimenteller Daten in der Regel vernachlässigt. Diese Näherung ist gerechtfertigt, solange das Molekül einen kleinen Rotations- g -Tensor aufweist. Die Rotations- g -Tensoren der Moleküle BH, CH⁺, HF, H₂O, N₂ und CO wurden von Gauss und Ruud [231] berechnet und sind in Tabelle 5.17 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß die Rotations- g -Tensoren der Moleküle HF,

H₂O, N₂ und CO klein sind. Der sich über Gl. (5.8) und (5.10) ergebende Korrekturterm ΔB_{el} verändert die Rotationskonstante dieser Moleküle lediglich um weniger als 0.05 Prozent. Die Auswirkungen auf die empirischen Bindungslängen liegen unter 0.02 pm. Die Vernachlässigung des elektronischen Beitrages zur Rotationskonstante bei der Bestimmung empirischer Strukturparameter im vorangegangenen Kapitel ist daher in diesen Fällen gerechtfertigt.

In Ref. [232] wird auf den ungewöhnlich großen experimentellen g -Tensor von BH hingewiesen. Wie die Berechnungen von Gauss und Ruud [231] in Tabelle 5.17 zeigen, trifft dies ebenso auf das isoelektronische CH⁺ zu ($g(\text{BH})=-6.7$ und $g(\text{CH}^+)=-7.9$). Der Beitrag des Korrekturterms ΔB_{el} beträgt 0.4% der experimentellen Rotationskonstante und führt zu einer Verkürzung der Bindungslängen um mehr als 0.2 pm. Die ermittelte Gleichgewichtsrotationskonstante unter Berücksichtigung des elektronischen Beitrages zum Trägheitsmoments (5.7) entspricht einem empirischen r_e -Bindungsabstand von 122.99 pm für BH und 112.84 pm für CH⁺. Damit stimmen die empirischen Bindungslängen sehr gut mit den über das Additionsschema berechneten r_e -Bindungsabständen überein (123.02 pm bzw. 112.79 pm).

Die große Abweichung von experimentellen und theoretisch bestimmten Strukturparametern der beiden Moleküle wurde also durch die Vernachlässigung des elektronischen Beitrags zum Trägheitsmoment verursacht.

Tabelle 5.16: Vergleich der Gleichgewichtsgeometrien r_e (in pm) bestimmt über Additionsschema mit dem Experiment und empirischen Geometrien aus Gl.(2.98) oder Gl. (5.7).

Method	BH	CH ⁺
CCSD(T)/cc-pV6Z(fc) + $\Delta_{\text{core}}/\text{cc-pCVQZ}$ + $\Delta\text{CCSDT}/\text{cc-pVTZ}$ + $\Delta\text{CCSDTQ}/\text{cc-pVDZ}$	123.02	112.79
Exp. [228, 229]	123.24	113.09
empirisch r_e nach Gl. (2.98)	123.21	113.09
empirisch r_e nach Gl. (5.7)	122.99	112.84

Tabelle 5.17: Rotations- g -Tensoren auf CCSD(T)/aug-cc-pVQZ(fc)-Niveau, der sich daraus ergebende Korrekturterm zur Rotationskonstante, dessen prozentualer Anteil bzgl. B_e und die Abschätzung der Veränderung der Bindungslänge aufgrund dieses Beitrages [231].

Molekül	Rotations- g-Tensor	ΔB_{el} in MHz	Anteil von ΔB_{el} an B_e in %	Δr_e in pm
HF	0.752	257.5	0.04	0.02
N ₂	-0.275	-9.0	-0.01	-0.01
CO	-0.266	-8.4	-0.01	-0.01
BH	-6.694	-1309.0	-0.36	-0.22
CH ⁺	-7.902	-1821.1	-0.43	-0.25

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die Coupled-Cluster-Theorie ist in der heutigen Quantenchemie eine der erfolgreichsten Methoden zur genauen Beschreibung von molekularen Systemen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß neben der Berechnungen von Energien eine Reihe von Eigenschaften wie Strukturparameter und Rotations-Schwingungs-Parameter kleiner und mittelgroßer Moleküle zuverlässig präzise bestimmt werden können.

Neben der Weiterentwicklung von CC-Methoden für offenschalige Systeme wurden Additionsverfahren zur Bestimmung von Strukturparametern und Schwingungsfrequenzen vorgestellt. Darüberhinaus wurden zur Unterstützung experimenteller Untersuchungen spektroskopische Daten einiger größerer Moleküle (aufgebaut aus bis zu fünf Atomen) berechnet. Eine detaillierte Zusammenfassung der Ergebnisse der drei Arbeitsgebiete verbunden mit Ausblicken auf zukünftige Forschungsrichtungen sind in den folgenden Abschnitten zu finden.

Spin-adaptierte Coupled-Cluster-Theorie für offenschalige Systeme

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde mit dem Spin-adaptierten Coupled-Cluster-Ansatz (SA-CC) ein neuer Weg zur Verbesserung der Beschreibung von offenschaligen Systemen vorgestellt. Die Ausarbeitung des SA-CC-Ansatzes und seine Implementierung erbrachte folgende Ergebnisse:

- Zur Bestimmung der unbekanntenen Wellenfunktionsparameter t wurden neben den CC-Amplitudengleichungen zusätzlich auch die CC-Spingleichungen verwendet. Mit Hilfe der Einführung von spin-adaptierten Konfigurationen konnten dadurch auftretende Redundanzen aufgezeigt und eliminiert werden.
- Die Spingleichungen wurden dabei im Gegensatz zu den spin-restricted CC-Näherungsverfahren auf den gesamten Anregungsraum projiziert. Auf diese Weise erhält man eine rigoros spin-adaptiertes CC-Verfahren.

- Die Umsetzbarkeit dieses spin-adaptierten CC-Ansatzes wurde mit Hilfe einer Implementierung auf Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Niveau (CCSD) für *high-spin* Dublett- und Triplet-Systeme gezeigt.
- Ein ungelöstes Problem ist die fehlende Größenkonsistenz des SA-CC-Ansatzes bei der Betrachtung zweier nichtwechselwirkender offenschaliger Systeme. Die Größenordnung dieses Effektes ist jedoch klein und daher für Anwendungen des SA-CC Ansatzes unproblematisch.

Die spin-adaptierte CC-Näherungswellenfunktion stellt einen guten Ausgangspunkt für die allgemeine Beschreibung von Multi-Referenz-Systemen dar. Dazu ist eine Verallgemeinerung des SA-CC-Ansatzes für beliebige Spinfälle notwendig. Um die Effekte bei spinabhängigen Eigenschaften wie z. B. Elektronenspinresonanz-Parameter zu untersuchen, wäre die Implementierung von SA-CC-Ableitungen interessant.

Coupled-Cluster-Additionsschema zur Berechnung hochgenauer Strukturparameter und Schwingungsfrequenzen

Die quantitative Vorhersage der Bindungslängen von kleinen Molekülen, aufgebaut aus Atomen der ersten Langperiode, ist mit dem hier vorgestellten Additionsschema für Gradienten mit einer Genauigkeit von wenigen Hunderstel Pikometern möglich. Dies entspricht der gewünschten „spektroskopischen“ Genauigkeit, welche für kleine Moleküle häufig in Experimenten erreicht wird. Dabei wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- Basissatzextrapolation des Hartree-Fock-Beitrags ist nicht notwendigerweise erforderlich, da auf diesem Methodenlevel ausreichend große Basissätze wie cc-pV6Z eingesetzt werden können.
- Δ CCSD(T)-Beiträge stellen den größten Korrelationsbeitrag zu den berechneten Strukturparametern dar. Der Einsatz von Basissatzextrapolationstechniken auf CCSD(T)-Niveau verbessert die Basissatzkonvergenz deutlich, wie der Vergleich mit CCSD(T)-R12-Strukturparametern zeigt. Werden für die Basissatzextrapolation Gradienten mit ausreichend großen Basissätzen wie cc-pV5Z und cc-pV6Z verwendet, liegt der verbleibende Basissatzfehler auf CCSD(T)-Niveau unter 0.01 pm.
- Für eine Beschreibung mit spektroskopischer Genauigkeit sind Innerschalenkorrelationseffekte (Δ core-Beitrag) und die Berücksichtigung von Vierfachanregungen (Δ CCSDTQ-Beitrag) nötig. Die volle Berücksichtigung der Dreifachanregungen im Clusteroperator statt einer störungstheoretischen Behandlung

dieser (Δ CCSDT-Beitrag) ruft dagegen nur für Mehrfachbindungen relevante Veränderungen der Bindungslängen hervor. Noch geringer sind die Auswirkungen von Fünffachanregungen (Δ CCSDTQP-Beitrag).

- Im Vergleich zu anderen Molekülen muß für die Berechnung des F_2 -Bindungsabstandes mit gleicher Genauigkeit die Basissatzbeschreibung verbessert werden.

Der immer geringer werdende Einfluß von höheren Anregungen auf die berechneten Bindungslängen zeigt, daß Beiträge von Fünffach-, Sechsfach-... Anregungen vernachlässigt werden können. Für eine weitere Verbesserung des Additionsschemas von Strukturparametern sollte man sich daher zunächst auf die verbleibenden Basissatzfehler der vorhandenen Beiträge konzentrieren. So sollten z. B. andere Basissätze und Extrapolationstechniken für die einzelnen Beiträge untersucht werden. Die zusätzliche Berücksichtigung von relativistischen Effekten [233] wird besonders für Moleküle, die sich aus schwereren Atomen zusammensetzen, interessant und sollte daher in das hier vorgestellte Gradientenadditionsschema aufgenommen werden. Das Additionsschema für Strukturparameter wurde auch auf harmonische Schwingungsfrequenzen übertragen. Dabei konnten die folgenden Beobachtungen gemacht werden:

- CCSD(T)-Frequenzen konvergieren langsam zum CCSD(T)-Basissatzlimit. Der Einsatz einer Basissatzextrapolation zur Beschleunigung der Konvergenz ist daher empfehlenswert.
- Die berechneten anharmonischen Korrekturen auf CCSD(T)/cc-pCVQZ-Niveau ermöglichen erst einen Vergleich mit dem Experiment. Deren theoretische Beschreibung sollte aber z. B. durch die Verwendung von besseren Basissätzen noch verbessert werden.
- Zusätzliche Effekte hervorgerufen durch Innerschalenkorrelation (Δ core) und höhere Anregungen verursachen keine systematische Änderungen. Die Statistik zeigt jedoch, daß erst mit Hilfe von Vierfachanregungen der mittlere absolute Fehler im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen auf 3.5 cm^{-1} und die Standardabweichung auf 2.2 cm^{-1} reduziert werden kann.

Das Additionsschema für Schwingungsfrequenzen liefert noch nicht die angestrebte „spektroskopische“ Genauigkeit von einer Wellenzahl. Der verbleibende Fehler zum Experiment resultiert hauptsächlich aus der störungstheoretischen Behandlung der anharmonischen Schwingungsbeiträge. Die Auswirkungen besserer CC-Näherungsverfahren wie CCSDT bzw. der Einsatz größerer Basissätze für deren Berechnung sollte außerdem untersucht werden. Desweiteren sollte das Additionsschema für

Schwingungsfrequenzen z. B. um relativistische und Fünffachanregungs-Beiträge erweitert und mit Basissatzextrapolationen kombiniert werden.

Das gute Abschneiden des neuen Additionsschemas unter Einsatz analytischer Ableitungen für die Bestimmung von Strukturparametern und Schwingungsfrequenzen ermutigt auch andere molekulare Eigenschaften mit Hilfe dieses Verfahrens zu berechnen.

Exemplarische Anwendungen

CC-Berechnungen verschiedenster spektroskopischer Eigenschaften von größeren Molekülen zeigen, daß bereits mit CCSD(T)-Näherungsmethoden qualitativ gute Vorhersagen experimenteller Resultate möglich sind. Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur Isomerisierung von Dihalogensulfanen $XSSX$ ($X = F, Cl$) unterstreichen diese Aussage. Die Berechnungen von Energien, Strukturparametern, Schwingungsfrequenzen, Rotationskonstanten und Zentrifugaldehungskonstanten der experimentell bekannten Verbindungen $FSSF$, SSF_2 und $ClSSCl$ demonstrieren, daß für diese Molekülklasse zuverlässige gute Ergebnisse erhalten werden. Für die berechneten Parameter des bisher in der Gasphase nicht charakterisierten Thiothionylchlorids $SSCl_2$ kann daher eine ähnliche Genauigkeiten vorausgesetzt werden. Besonders die bis auf einige MHz genau berechneten Rotationskonstanten sind für den geplanten experimentellen rotationsspektroskopischen Nachweis von $SSCl_2$ hilfreich. Auch die Berechnung von Struktur- und Rotations-Schwingungs-Parametern für die Moleküle $CHCl_2F$ und $CHClF_2$ liefert qualitative gute Ergebnisse auf CCSD(T)-Niveau.

Beim Vergleich von theoretischen mit experimentellen Geometrien im Falle des Borhydrid- und Carbenylium-Moleküls kommt es dagegen zu erheblichen Diskrepanzen, die auch durch die hochgenaue Berechnung der beiden Abstände mit Hilfe des vorgestellten Gradientenadditionsschemas nicht behoben werden konnten. Erst die Neubestimmung von empirischen r_e -Abständen aus experimentellen Rotationskonstanten unter Berücksichtigung des elektronischen Beitrages zum Trägheitsmoment der beiden Moleküle konnte diese Unstimmigkeit beseitigen.

Teilpublikationen dieser Arbeit

M. Heckert, M. Kállay und J. Gauss

„Molecular Equilibrium Geometries based on Coupled-Cluster Calculations including Quadruple Excitations“

Mol. Phys., **103**, 2109, (2005)

M. Heckert, O. Heun, J. Gauss und P. G. Szalay

„Towards a Spin-Adapted Coupled-Cluster Theory for High-Spin Open-Shell States“

J. Chem. Phys., **124**, 124105, (2006)

M. Heckert, M. Kállay, J. Gauss, D. Tew und W. Klopper

„Basis-Set Extrapolation Techniques for the Highly Accurate Calculations of Molecular Equilibrium Geometries using Coupled-Cluster Theory“,
zur Veröffentlichung vorgesehen

Technische Details

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden unter Verwendung der folgenden Hilfsmittel gewonnen:

Zur Berechnung von Energien und molekularen Eigenschaften wurde eine lokale Version des quantenchemischen Programmpaketes ACESII [234] verwendet. CCSDT-Berechnungen für offenschalige Systeme und alle CCSDTQ- und CCSDTQP-Ergebnisse wurden unter Verwendung eines Interfaces zu ACESII mit dem allgemeinen MRCC-Programm von Mihály Kállay [90, 235] bestimmt.

Die Programmierarbeiten wurden mit FORTRAN77 durchgeführt.

Anhang A

Definition der in den CCSD-Amplitudengleichungen auftretenden Zwischengrößen

Die in den Amplitudengleichungen (2.46)-(2.47) für CCSD benutzten Zwischen-
größen sind nach Referenz [20] wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} F_{ae} &= f_{ae} - \frac{1}{2} \sum_m t_m^a f_{me} + \sum_{mf} t_m^f \langle ma || fe \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{mnf} \tilde{\kappa}_{mn}^{af} \langle mn || ef \rangle \\ F_{mi} &= f_{mi} + \frac{1}{2} \sum_e t_i^e f_{me} + \sum_{en} t_n^e \langle mn || ie \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{nef} \tilde{\kappa}_{in}^{ef} \langle mn || ef \rangle \\ F_{me} &= f_{me} + \sum_{nf} t_n^f \langle mn || ef \rangle \end{aligned}$$

Die verwendeten effektiven Zwei-Teilchen-Anregungsoperatoren $\tilde{\kappa}$ und κ setzen sich
zusammen aus:

$$\begin{aligned} \tilde{\kappa}_{ij}^{ab} &= t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} (t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \\ \kappa_{ij}^{ab} &= t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_{mnij} &= \langle mn||ij\rangle + P(ij) \sum_e t_j^e \langle mn||ie\rangle \\
 &+ \frac{1}{4} \sum_{ef} \kappa_{ij}^{ef} \langle mn||ef\rangle \\
 W_{abef} &= \langle ab||ef\rangle - P(ab) \sum_m t_m^b \langle am||ef\rangle + \frac{1}{4} \sum_{mn} \kappa_{mn}^{ab} \langle mn||ef\rangle \\
 W_{mbej} &= \langle mb||ef\rangle + \sum_f t_j^f \langle mb||ef\rangle - \sum_n t_n^b \langle mn||ej\rangle \\
 &- \sum_{nf} \left(\frac{1}{2} t_{jn}^{fb} + t_j^f t_n^b \right) \langle mn||ef\rangle
 \end{aligned}$$

Anhang B

CCSDT-Amplitudengleichungen

Aufbauend auf den CCSD-Gleichungen können die Amplitudengleichungen für das CCSDT Verfahren wie folgt formuliert werden [69, 236]:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \Psi_i^a | e^{(-\hat{T})} \hat{H}_N e^{(\hat{T})} | \Psi_0 \rangle = T_1(\text{CCSD}) + \langle \Psi_i^a | [\hat{H}_N, \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\ 0 &= \langle \Psi_{ij}^{ab} | e^{(-\hat{T})} \hat{H}_N e^{(\hat{T})} | \Psi_0 \rangle \\ &= T_2(\text{CCSD}) + \langle \Psi_{ij}^{ab} | [\hat{H}_N, \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_{ij}^{ab} | [[\hat{H}_N, \hat{T}_1], \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\ 0 &= \langle \Psi_{ijk}^{abc} | e^{(-\hat{T})} \hat{H}_N e^{(\hat{T})} | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [\hat{H}_N, \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [\hat{H}_N, \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[\hat{H}_N, \hat{T}_1], \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[\hat{H}_N, \hat{T}_1], \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[\hat{H}_N, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[\hat{H}_N, \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[\hat{H}_N, \hat{T}_2], \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[[\hat{H}_N, \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[[\hat{H}_N, \hat{T}_1], \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\ &\quad + \frac{1}{6} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[[[\hat{H}_N, \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle . \end{aligned}$$

$T_1(\text{CCSD})$ und $T_2(\text{CCSD})$ symbolisieren dabei die Beiträge der Amplitudengleichungen der CCSD Näherung aus (2.44) und (2.45).

Anhang C

Konfigurationen für verschiedene Spin-Zustände

Tabelle C.1: Konfigurationen für drei offenschalige Spin-Zustände: Triplet *high-spin* $|S = 1, M_S = 1\rangle$, Triplet *low-spin* $|S = 1, M_S = 0\rangle$ und Singulett *low-spin* $|S = 0, M_S = 0\rangle$

CSF	$S=1, M_S = 1$	$S=1, M_S = 0$	$S=0, M_S = 0$
$\tilde{\Phi}_t^a$	$a^+t 0\rangle$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{a}^+\bar{t} 1\rangle + a^+t 2\rangle)$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{a}^+\bar{t} 1\rangle - a^+t 2\rangle)$
$\tilde{\Phi}_s^a$	$a^+s 0\rangle$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (a^+s 1\rangle + \bar{a}^+\bar{s} 2\rangle)$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (a^+s 1\rangle - \bar{a}^+\bar{s} 2\rangle)$
$\tilde{\Phi}_i^t$	$\bar{t}^+\bar{i} 0\rangle$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (t^+i 1\rangle + \bar{t}^+\bar{i} 2\rangle)$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (t^+i 1\rangle - \bar{t}^+\bar{i} 2\rangle)$
$\tilde{\Phi}_i^s$	$\bar{s}^+\bar{i} 0\rangle$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{s}^+\bar{i} 1\rangle + s^+i 2\rangle)$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{s}^+\bar{i} 1\rangle - s^+i 2\rangle)$
$\tilde{\Phi}_{ij}^{\bar{s}t}$	$\bar{s}^+\bar{i}t^+j 0\rangle$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (a^+s\bar{b}^+\bar{t} 1\rangle + \bar{a}^+\bar{s}b^+t 2\rangle)$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (a^+s\bar{b}^+\bar{t} 1\rangle - \bar{a}^+\bar{s}b^+t 2\rangle)$
$\tilde{\Phi}_{si}^{\bar{a}t}$	$a^+s\bar{t}^+\bar{i} 0\rangle$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (a^+st^+i 1\rangle + \bar{a}^+\bar{s}\bar{t}^+\bar{i} 2\rangle)$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (a^+st^+i 1\rangle - \bar{a}^+\bar{s}\bar{t}^+\bar{i} 2\rangle)$
$\tilde{\Phi}_{ti}^{\bar{a}s}$	$a^+t\bar{s}^+\bar{i} 0\rangle$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (\overline{a^+st^+i} 1\rangle + a^+ts^+i 2\rangle)$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (\overline{a^+st^+i} 1\rangle - a^+ts^+i 2\rangle)$
$\tilde{\Phi}_{st}^{ab}$	$a^+tb^+s 0\rangle$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (a^+s\bar{b}^+\bar{t} 1\rangle + \bar{a}^+\bar{s}b^+t 2\rangle)$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} (a^+s\bar{b}^+\bar{t} 1\rangle - \bar{a}^+\bar{s}b^+t 2\rangle)$

Tabelle C.2: Konfigurationen für die Spin-Zustände der Anregung $i \rightarrow a$

$S=1, M_S = 1$	$^1\tilde{\Phi}_i^a$	$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+a^+i$	$+\bar{a}^+\bar{i}$)	$ 0\rangle$		
	$^2\tilde{\Phi}_i^a$	$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($-a^+i$	$+\bar{a}^+\bar{i}$	$+2a^+t\bar{t}^+\bar{i}$)	$ 0\rangle$	
	$^3\tilde{\Phi}_i^a$	$+\frac{1}{\sqrt{12}}$	($+a^+i$	$-\bar{a}^+\bar{i}$	$+a^+t\bar{t}^+\bar{i}$	$-3a^+s\bar{s}^+\bar{i}$)	$ 0\rangle$
$S=1, M_S = 0$	$^1\tilde{\Phi}_i^a$	$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+a^+i$	$+\bar{a}^+\bar{i}$)	$ 1\rangle$		
		$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+a^+i$	$+\bar{a}^+\bar{i}$)	$ 2\rangle$		
	$^2\tilde{\Phi}_i^a$	$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($+a^+i$	$-\bar{a}^+\bar{i}$	$+2a^+t\bar{t}^+i$)	$ 1\rangle$	
		$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($-a^+i$	$+\bar{a}^+\bar{i}$	$+2a^+t\bar{t}^+\bar{i}$)	$ 2\rangle$	
	$^3\tilde{\Phi}_i^a$	$+\frac{1}{\sqrt{18}}$	($+2a^+i$	$-2\bar{a}^+\bar{i}$	$+\bar{a}^+t\bar{t}^+i$	$-3a^+s\bar{s}^+\bar{i}$)	$ 1\rangle$
		$+\frac{1}{\sqrt{18}}$	($-2a^+i$	$+2\bar{a}^+\bar{i}$	$+a^+t\bar{t}^+\bar{i}$	$-3\bar{a}^+s\bar{s}^+i$)	$ 2\rangle$
$S=0, M_S = 0$	$^1\tilde{\Phi}_i^a$	$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+a^+i$	$+\bar{a}^+\bar{i}$)	$ 1\rangle$		
		$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+a^+i$	$+\bar{a}^+\bar{i}$)	$ 2\rangle$		
	$^2\tilde{\Phi}_i^a$	$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($+a^+i$	$-\bar{a}^+\bar{i}$	$+2\bar{a}^+t\bar{t}^+i$)	$ 1\rangle$	
		$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	($-a^+i$	$+\bar{a}^+\bar{i}$	$+2a^+t\bar{t}^+\bar{i}$)	$ 2\rangle$	

 Tabelle C.3: Konfigurationen für die Spin-Zustände der Anregung $ti \rightarrow ab$

$S=1, M_S = 1$	$^1\tilde{\Phi}_{ti}^{ab}$	$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($+2a^+tb^+i$	$+a^+t\bar{b}^+\bar{i}$	$-b^+t\bar{a}^+\bar{i}$)	$ 0\rangle$
	$^2\tilde{\Phi}_{ti}^{ab}$	$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+a^+t\bar{b}^+\bar{i}$	$+b^+t\bar{a}^+\bar{i}$)	$ 0\rangle$
	$^3\tilde{\Phi}_{ti}^{ab}$	$+\frac{1}{\sqrt{12}}$	($-a^+tb^+i$	$+a^+t\bar{b}^+\bar{i}$	$-b^+t\bar{a}^+\bar{i}$	$-3a^+s\bar{b}^+t\bar{s}^+\bar{i}$)
$S=1, M_S = 0$	$^1\tilde{\Phi}_{ti}^{ab}$	$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($+2\bar{a}^+t\bar{b}^+\bar{i}$	$+b^+i\bar{a}^+\bar{t}$	$-a^+i\bar{b}^+\bar{t}$)	$ 1\rangle$
		$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($+2a^+tb^+i$	$+a^+t\bar{b}^+\bar{i}$	$-\bar{a}^+\bar{i}b^+t$)	$ 2\rangle$
	$^2\tilde{\Phi}_{ti}^{ab}$	$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+b^+i\bar{a}^+\bar{t}$	$+a^+i\bar{b}^+\bar{t}$)	$ 1\rangle$
		$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+a^+t\bar{b}^+\bar{i}$	$+\bar{a}^+\bar{i}b^+t$)	$ 2\rangle$
	$^3\tilde{\Phi}_{ti}^{ab}$	$+\frac{1}{\sqrt{3}}$	($+\bar{a}^+t\bar{b}^+\bar{i}$	$-b^+i\bar{a}^+\bar{t}$	$+a^+i\bar{b}^+\bar{t}$)	$ 1\rangle$
		$+\frac{1}{\sqrt{3}}$	($+a^+tb^+i$	$-a^+t\bar{b}^+\bar{i}$	$+\bar{a}^+\bar{i}b^+t$)	$ 2\rangle$
$S=1, M_S = 0$	$^1\tilde{\Phi}_{ti}^{ab}$	$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($+2\bar{a}^+t\bar{b}^+\bar{i}$	$+b^+i\bar{a}^+\bar{t}$	$-a^+i\bar{b}^+\bar{t}$)	$ 1\rangle$
		$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	($+2a^+tb^+i$	$+a^+t\bar{b}^+\bar{i}$	$-\bar{a}^+\bar{i}b^+t$)	$ 2\rangle$
	$^2\tilde{\Phi}_{ti}^{ab}$	$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+b^+i\bar{a}^+\bar{t}$	$+a^+i\bar{b}^+\bar{t}$)	$ 1\rangle$
		$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+a^+t\bar{b}^+\bar{i}$	$+\bar{a}^+\bar{i}b^+t$)	$ 2\rangle$

Tabelle C.4: Konfigurationen für die Spin-Zustände der Anregung $ij \rightarrow at$

S=1, $M_S = 1$	$^1\tilde{\Phi}_{ij}^{at}$	$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($2\bar{a}^+i\bar{t}^+j^-$	$+a^+i\bar{t}^+j^-$	$-a^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 0\rangle$
	$^2\tilde{\Phi}_{ij}^{at}$	$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+a^+i\bar{t}^+j^-$	$+a^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 0\rangle$
	$^3\tilde{\Phi}_{ij}^{at}$	$+\frac{1}{\sqrt{12}}$	($-\bar{a}^+i\bar{t}^+j^-$	$+a^+i\bar{t}^+j^-$	$-a^+j\bar{t}^+i^-$	$+3a^+s\bar{t}^+i\bar{s}^+j^-$)
S=1, $M_S = 0$	$^1\tilde{\Phi}_{ij}^{at}$	$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($+2a^+it^+j^-$	$+\bar{a}^+i\bar{t}^+j^-$	$-\bar{a}^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 1\rangle$
		$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($+2\bar{a}^+i\bar{t}^+j^-$	$+a^+i\bar{t}^+j^-$	$-a^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 2\rangle$
	$^2\tilde{\Phi}_{ij}^{at}$	$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+\bar{a}^+i\bar{t}^+j^-$	$+\bar{a}^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 1\rangle$
		$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+a^+i\bar{t}^+j^-$	$+a^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 2\rangle$
	$^3\tilde{\Phi}_{ij}^{at}$	$+\frac{1}{\sqrt{3}}$	($+a^+it^+j^-$	$-\bar{a}^+i\bar{t}^+j^-$	$+\bar{a}^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 1\rangle$
		$+\frac{1}{\sqrt{3}}$	($+\bar{a}^+i\bar{t}^+j^-$	$-a^+i\bar{t}^+j^-$	$+a^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 2\rangle$
S=0, $M_S = 0$	$^1\tilde{\Phi}_{ij}^{at}$	$+\frac{1}{\sqrt{6}}$	($+2a^+it^+j^-$	$+\bar{a}^+i\bar{t}^+j^-$	$-\bar{a}^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 1\rangle$
		$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	($+2\bar{a}^+i\bar{t}^+j^-$	$+a^+i\bar{t}^+j^-$	$-a^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 2\rangle$
	$^2\tilde{\Phi}_{ij}^{at}$	$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+\bar{a}^+i\bar{t}^+j^-$	$+\bar{a}^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 1\rangle$
		$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	($+a^+i\bar{t}^+j^-$	$+a^+j\bar{t}^+i^-$)	$ 2\rangle$

Tabelle C.5: Konfigurationen für die Spin-Zustände der Anregung $ij \rightarrow ab$

$S=1, M_S=1$	$1\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+2a^+ib^+j$	$+a^+i\bar{b}^+j$	$-b^+i\bar{a}^+j$	$-a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$	$+2\pi^+\bar{i}b^+j$	$) 0\rangle$
	$2\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+a^+i\bar{b}^+j$	$+a^+i\bar{b}^+j$	$+b^+i\bar{a}^+j$	$+a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$		$) 0\rangle$
	$3\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+a^+tb^+i\bar{t}^+j$	$+a^+tb^+i\bar{t}^+j$	$+a^+tb^+i\bar{t}^+j$	$-a^+sb^+i\bar{s}^+j$	$-a^+sb^+i\bar{s}^+j$	$-a^+sb^+j\bar{s}^+i$	$) 0\rangle$
	$4\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(-a^+i\bar{b}^+j$	$-a^+i\bar{b}^+j$	$+b^+i\bar{a}^+j$	$-a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$		$) 0\rangle$
	$5\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+a^+tb^+i\bar{t}^+j$	$+a^+tb^+i\bar{t}^+j$	$-b^+i\bar{a}^+j$	$+a^+sb^+i\bar{s}^+j$	$+a^+sb^+i\bar{s}^+j$	$+b^+s\bar{a}^+i\bar{s}^+j$	$) 0\rangle$
	$6\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(-a^+i\bar{b}^+j$	$-a^+i\bar{b}^+j$	$-b^+i\bar{a}^+j$	$+a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$		$) 0\rangle$
	$7\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+a^+tb^+i\bar{t}^+j$	$-a^+tb^+i\bar{t}^+j$	$+a^+t\bar{b}^+i\bar{t}^+j$	$-b^+t\bar{a}^+i\bar{t}^+j$	$-a^+s\bar{b}^+i\bar{s}^+j$	$-a^+sb^+j\bar{s}^+i$	$) 0\rangle$
	$8\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+2a^+ib^+j$	$+a^+tb^+i\bar{t}^+j$	$+a^+t\bar{b}^+i\bar{t}^+j$	$-b^+t\bar{a}^+i\bar{t}^+j$	$+a^+sb^+i\bar{s}^+j$	$+a^+tb^+i\bar{t}^+j$	$+a^+tb^+i\bar{t}^+j$
	$9\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+a^+ib^+j$	$-a^+i\bar{b}^+j$	$+b^+i\bar{a}^+j$	$+a^+j\bar{b}^+i$	$-b^+j\bar{a}^+i$	$+a^+i\bar{b}^+j$	$) 0\rangle$
$S=1, M_S=0$	$1\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+2a^+ib^+j$	$+a^+i\bar{b}^+j$	$-b^+i\bar{a}^+j$	$-a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$	$+2\pi^+\bar{i}b^+j$	$) 1\rangle$
	$2\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+2a^+ib^+j$	$+a^+i\bar{b}^+j$	$-b^+i\bar{a}^+j$	$-a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$	$+2\pi^+\bar{i}b^+j$	$) 2\rangle$
	$3\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+a^+i\bar{b}^+j$	$+a^+i\bar{b}^+j$	$+b^+i\bar{a}^+j$	$+a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$		$) 1\rangle$
	$4\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+a^+i\bar{b}^+j$	$+a^+i\bar{b}^+j$	$+b^+i\bar{a}^+j$	$+a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$		$) 2\rangle$
	$5\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+a^+i\bar{b}^+j$	$+a^+i\bar{b}^+j$	$+b^+i\bar{a}^+j$	$+a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$		$) 1\rangle$
	$6\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+t^+ib^+j\bar{a}^+i$	$+t^+i\bar{a}^+j\bar{b}^+i$	$-b^+t\bar{a}^+i\bar{t}^+j$				$) 1\rangle$
	$7\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+2a^+ib^+j$	$-a^+i\bar{b}^+j$	$-b^+i\bar{a}^+j$	$-a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$		$) 2\rangle$
	$8\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(-2t^+ib^+j\bar{a}^+i$	$+2t^+i\bar{a}^+j\bar{b}^+i$	$-2a^+ib^+s\bar{s}^+j$	$-2s^+i\bar{a}^+j\bar{b}^+i$	$-2a^+j\bar{b}^+i$	$-2\pi^+\bar{i}b^+j$	$) 1\rangle$
	$9\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$(+a^+ib^+j$	$-a^+i\bar{b}^+j$	$+b^+i\bar{a}^+j$	$+a^+j\bar{b}^+i$	$-b^+j\bar{a}^+i$	$+2\pi^+\bar{i}b^+j$	$) 2\rangle$

S=0, M _S = 0	$1\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$\frac{1}{\sqrt{12}}$	$(+2a^+ib^+j)$	$+a^+i\bar{b}^+j$	$-b^+i\bar{a}^+j$	$-a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$	$+2\bar{a}^+i\bar{b}^+j$	$) 1\rangle$
		$\frac{1}{\sqrt{12}}$	$(-2a^+ib^+j)$	$-a^+i\bar{b}^+j$	$+b^+i\bar{a}^+j$	$+a^+j\bar{b}^+i$	$-b^+j\bar{a}^+i$	$-2\bar{a}^+i\bar{b}^+j$	$) 2\rangle$
	$2\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$\frac{1}{\sqrt{4}}$	$(+2a^+i\bar{b}^+j)$	$+a^+i\bar{b}^+j$	$+b^+i\bar{a}^+j$	$+a^+j\bar{b}^+i$	$+b^+j\bar{a}^+i$		$) 1\rangle$
		$\frac{1}{\sqrt{4}}$	$(-2a^+i\bar{b}^+j)$	$-a^+i\bar{b}^+j$	$-b^+i\bar{a}^+j$	$-a^+j\bar{b}^+i$	$-b^+j\bar{a}^+i$		$) 2\rangle$
	$3\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$\frac{1}{\sqrt{24}}$	$(+2a^+i\bar{b}^+j)$	$-2b^+i\bar{a}^+j$	$+2a^+j\bar{b}^+i$	$-2b^+j\bar{a}^+i$	$+4a^+ib^+s\bar{t}$	$+4a^+jb^+s\bar{t}$	$) 1\rangle$
	$\frac{1}{\sqrt{24}}$	$(-4s^+j\bar{a}^+i\bar{b}^+s)$	$-4s^+i\bar{a}^+j\bar{b}^+s$	$+2a^+i\bar{b}^+j$	$+2a^+j\bar{b}^+i$	$+2a^+j\bar{b}^+i$	$-2b^+j\bar{a}^+i$	$) 2\rangle$	
$4\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$\frac{1}{\sqrt{24}}$	$(+2a^+i\bar{b}^+j)$	$+2b^+i\bar{a}^+j$	$-2a^+j\bar{b}^+i$	$-2a^+j\bar{b}^+i$	$+4t^+ib^+j\bar{a}^+i$	$+4t^+ib^+j\bar{a}^+i$	$) 1\rangle$	
	$\frac{1}{\sqrt{24}}$	$(+2a^+i\bar{b}^+j)$	$+2b^+i\bar{a}^+j$	$+2b^+i\bar{a}^+j$	$+2b^+i\bar{a}^+j$	$-2b^+j\bar{a}^+i$	$-2b^+j\bar{a}^+i$	$) 2\rangle$	
$5\bar{\Phi}_{ij}^{ab}$	$\frac{1}{\sqrt{36}}$	$(+4a^+ib^+j)$	$-4\bar{a}^+i\bar{b}^+j$	$+4t^+ib^+j\bar{a}^+i$	$+4a^+t\bar{b}^+i\bar{a}^+j$	$-4t^+ia^+j\bar{b}^+i$	$-4a^+ib^+s\bar{t}$	$+4a^+jb^+s\bar{t}$	$) 1\rangle$
	$\frac{1}{\sqrt{36}}$	$(+4a^+ib^+j)$	$-4\bar{a}^+i\bar{b}^+j$	$+4a^+t\bar{b}^+i\bar{a}^+j$	$+4a^+t\bar{b}^+i\bar{a}^+j$	$-4b^+i\bar{a}^+j\bar{b}^+i$	$+4s^+j\bar{a}^+i\bar{b}^+s$	$-4s^+j\bar{a}^+i\bar{b}^+s$	$) 2\rangle$

Literaturverzeichnis

- [1] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to DFT*, Wiley, New York, 2001.
- [2] Siehe z. B. A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications Mineola, New York, 1996.
- [3] I. Shavitt, in *Modern Theoretical Chemistry*, Band 3, Herausgeber H. F. Schaefer III, Plenum Press, New York, 1977, S. 189.
- [4] Siehe z. B. R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32** (1981), 359.
- [5] P. Jørgensen und J. Olsen T. Helgaker, *Molecular Electronic Structure Theory*, Wiley, New York, 2002.
- [6] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45** (1966), 4256.
- [7] T. J. Lee und G. E. Scuseria, in *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, Herausgeber S. R. Langhoff, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1995, S. 47.
- [8] P. R. Taylor, in *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, Herausgeber B. O. Roos, Springer, Berlin, 1994, S. 89.
- [9] Siehe z. B. J. Gauss, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Herausgeber P. v. R. Schleyer, Wiley, New York, 1998, S. 615.
- [10] T. D. Crawford und H. F. Schaefer III, *Rev. Comp. Chem.* **14** (2000), 33.
- [11] J. Paldus, in *Methods in Computational Physics*, Band 1, Herausgeber S. Wilson und G. H. F. Diercksen, Plenum Press, New York, 1992, S. 99.
- [12] J. Fossey, D. Lefort und J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1995.

- [13] M. Lazár, J. Rychlý, V. Klimo, P. Pelikán und L. Valko, *Free Radicals in Chemistry and Biology*, CRC Press, 1989.
- [14] G. D. Purvis, H. Sekino und R. J. Bartlett, Coll. Czech. Chem. Comm **53** (1988), 2203.
- [15] H. B. Schlegel, J. Phys. Chem. **92** (1988), 3075.
- [16] J. F. Stanton, J. Chem. Phys. **101** (1994), 371.
- [17] G. D. Purvis, H. Sekino und R. J. Bartlett, Coll. Czech. Chem. Comm. **53** (1988), 2203.
- [18] H.B. Schlegel, J. Phys. Chem. **92** 3075.
- [19] J. F. Stanton, J. Chem. Phys. **101** (1994), 371.
- [20] J. F. Stanton, J.Gauss, J. D. Watts und R. J.Bartlett, J. Chem. Phys. **94** (1991), 4334.
- [21] U. Kaldor, Theor. Chim. Acta **80** (1991), 427.
- [22] C. M. L. Rittby und R. J. Bartlett, Theor. Chim. Acta **80** (1991), 469.
- [23] D. Mukherjee und S. Pal, Adv. Qunat. Chem. **20** (1989), 291.
- [24] A. Balková und R. J. Bartlett, Chem. Phys. Letters **193** (1992), 364.
- [25] Siehe z. B. X. Li und J. Paldus, J. Chem. Phys. **101** (1994), 8812.
- [26] P. R. Surján M. Kállay und P. G. Szalay, J. Chem. Phys. **117** (2002), 980.
- [27] M. Nooijen, Int. J. Mol. Sci. **3** (2002), 56.
- [28] L. Adamowicz, J. P. Malrieu und V. Ivanov, Int. J. Mol. Sci. **3** (2002), 550.
- [29] A. I. Krylov, Chem. Phys. Lett. **338** (2001), 375.
- [30] M. Hanrath, J. Chem. Phys. **123** (2005), 084102.
- [31] C. Janssen und H. Schaefer, Theor. Chim. Acta **79** (1991), 1.
- [32] P. Knowles, C. Hampel und H.-J.Werner, J. Chem. Phys. **99** (1993), 5219, erratum: ibid, **112**, 3106 (2000).
- [33] P. Neogrády, M. Urban und I. Hubač, J. Chem. Phys. **100** (1994), 3706.

- [34] P. G. Szalay und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 9028.
- [35] P. G. Szalay und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 4027.
- [36] I. Berente, P. G. Szalay und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 7872.
- [37] O. Heun, *Spin-Restricted Coupled-Cluster-Theorie*, Doktorarbeit, Universität Mainz, 2002.
- [38] B. Jeziorski, J. Paldus und P. Jankowski, *Int. J. Quantum Chem.* **56** (1995), 129.
- [39] X. Li und J. Paldus, in *Recent Advances in Computational Chemistry, Vol. 3: Recent Advances in Coupled-Cluster Methods*, Herausgeber R. Bartlett, World Scientific, Singapore, 1997, S. 183.
- [40] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **109** (1998), 7764.
- [41] A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E. F. Valeev, B. A. Flowers, J. Vazquez und J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **121** (2004), 11599.
- [42] A. D. Boese, M. Oren, O. Atasoylu, J. M. L. Martin, M. Kállay und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 4129.
- [43] T. A. Ruden, T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *J. Chem. Phys.* **121** (2004), 5874.
- [44] T. Helgaker, J. Gauss, P. Jørgensen und J. Olsen, *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 6430.
- [45] G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 442.
- [46] T. J. Lee und A. P. Rendell, *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 8229.
- [47] J. D. Watts, J. Gauss und R. F. Bartlett, *Chem. Phys. Letters* **200** (1992), 1.
- [48] P. Botschwina, M. Oswald, J. Flügge, Ä. Heyl und R. Oswald, *Chem. Phys. Letters* **209** (1993), 117.
- [49] M. Born und J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* (1927), 458.
- [50] P. Atkins und R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2005.

- [51] C. C. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23** (1951), 69.
- [52] W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta **68** (1985), 445.
- [53] W. Kutzelnigg und W. Klopper, Chem. Phys. Lett. **134** (1987), 17.
- [54] J. Noga und W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. **101** (1994), 7738.
- [55] R. G. Parr und W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publication, New York, 1994.
- [56] J. Olsen, O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, J. Chem. Phys. **105** (1996), 5082.
- [57] W. Klopper, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen und T. Helgaker, J. Phys. B **32** (1999), R103.
- [58] D. E. Bernholdt und R. J. Harrison, J. Chem. Phys. **109** (1998), 1593.
- [59] G. Hetzer, M. Schütz, H. Stoll und H. J. Werner, J. Chem. Phys. **113** (2000), 9443.
- [60] H. J. Werner und F. R. Manby am P. J. Knowles, J. Chem. Phys. **118** (2003), 8149.
- [61] siehe z. B. H. J. Werner, F. R. Manby und P. J. Knowles, J. Chem. Phys. **118** (2003), 8149.
- [62] I. Shavitt und H. F. Schaefer III, *Advances in Quantum Chemistry: The Configuration Interaction Method*, Academic Press, New York, 1999.
- [63] Siehe z. B. J. M. Junquera-Hernández, J. Sánchez-Marín, G.L. Bendazzoli und S. Evangelisti, J. Chem. Phys. **120** (2004), 8405.
- [64] J. Čížek und J. Paldus, Int. J. Quantum. Chem. **5** (1971), 359.
- [65] H. J. Monkhorst, Int. J. Quantum. Chem. Symp. **11** (1977), 421.
- [66] R. J. Bartlett und G. D. Purvis, Intern. J. Quantum. Chem. **14** (1978), 561.
- [67] J. A. Pople, H.B. Schlegel R. Krishnan und J.S. Binkley, Int. J. Quantum Chem. **14** (1978), 545.
- [68] G. D. Purvis und R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **76** (1982), 1910.

- [69] J. Noga und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 3401.
- [70] N. Oliphant und L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 3739.
- [71] S. A. Kucharski und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **97** (1992), 4282.
- [72] S. Hassani, *Mathematical Physics*, Springer, 1999.
- [73] S. A. Kucharski und R. J. Bartlett, *Adv. Quantum. Chem.* **18** (1986), 281.
- [74] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **73** (1980), 393.
- [75] P. Pulay, *J. Comp. Chem.* **3** (1982), 556.
- [76] H. Koch, A. Sanchez de Meras, T. Helgaker und O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 4157.
- [77] K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker und W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 9229.
- [78] F. Pawłowski, A. Halkier, K. L. Bak P. Jørgensen, T. Helgaker und W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **118** (2002), 2539.
- [79] J. A. Sordo, *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 1974.
- [80] J. Gauss und J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 1773.
- [81] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Letters* **157** (1989), 479.
- [82] R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski und J. Noga, *Chem. Phys. Letters* **165** (1990), 513.
- [83] Siehe z. B. J. Noga und P. Valiron, *Mol. Phys.* **103** (2005), 2123.
- [84] T. Metzroth, *Struktur- und Reaktionsaufklärung durch Kombination von Theorie und Experiment*, Doktorarbeit, Universität Mainz, 2006.
- [85] M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 9986.
- [86] K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker und J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000), 116.
- [87] M. Heckert, M. Kállay und J. Gauss, *Mol. Phys.* **103** (2005), 2109.
- [88] S. Hirata, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003), 9887.

- [89] J. Olsen, *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 7140.
- [90] M. Kállay und P. R. Súrjan, *J. Chem. Phys.* **115** (2001), 2945.
- [91] J. Gauss, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Herausgeber J. G. Gotendorst, Neumann Institute for Computing, Jülich, 2002.
- [92] Siehe z. B. H. B. Schlegel, in *Modern Electronic Structure Theory*, Herausgeber D. R. Yarkony, World Scientific, Singapore, 1995, S. 459.
- [93] A. C. Scheiner, G. E. Scuseria, J. E. Rice und T. H. Lee, *J. Chem. Phys.* **87** (1987), 5361.
- [94] L. Adamowicz, W. D. Laidig und R. J. Bartlett, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **18** (1984), 245.
- [95] J. E. Rice und R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **122** (1985), 585.
- [96] J. Gauss und J. F. Stanton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000), 2047.
- [97] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel und J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **13** (1979), 225.
- [98] R. Krishnan, H. B. Schlegel und J. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980), 4654.
- [99] J. Gauss und J. F. Stanton, *Chem. Phys. Lett.* **276** (1997), 70.
- [100] M. Kállay und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 6841.
- [101] J. F. Stanton und J. Gauss, *Int. Rev. Phys. Chem.* **19** (2000), 61.
- [102] A. A. Auer und J. Gauss, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001), 3001.
- [103] J. D. Head und M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* **122** (1985), 264.
- [104] C. J. Cerjan und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **75** (1981), 2800.
- [105] I. M. Mills, in *Modern Spectroscopy: Modern Research*, Herausgeber K. N. Rao und C. W. Matthews, Academic Press, New York, 1972, S. 115.
- [106] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, 1945.
- [107] P. R. Bunker und P. Jensen, in *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Herausgeber R. H. Haynes, NRC Research Press, Ottawa, 1998, S. 115.

-
- [108] E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Company, 1955.
- [109] G. Herzberg, *Einführung in die Molekülspektroskopie*, Band 74, Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1973.
- [110] F. Pawłowski, P. Jørgensen, J. Olsen, F. Hegelund, T. Helgaker, J. Gauss, K. L. Bak und J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 6482.
- [111] A. L. L. East, C. S. Johnson und W. D. Allen, *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 1299.
- [112] D. Kivelson und E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **20** (1952), 1575.
- [113] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **45** (1966), 1380.
- [114] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **46** (1967), 1935.
- [115] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **48** (1968), 181.
- [116] K. Kuchitsu, in *Accurate Molecular Structures*, Herausgeber A. Domenicano und I. Hargittai, Oxford University Press, Oxford, 1992, S. 14.
- [117] Y. Morino, K. Kuchitsu und T. Oka, *J. Chem. Phys.* **36** (1962), 1108.
- [118] J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* **21** (1953), 17.
- [119] C. C. Constain, *J. Chem. Phys.* **29** (1958), 864.
- [120] B. Beagley, G. H. Eckerseely, D. P. Brown und D. Tomlinsen, *D. Trans. Faraday Soc.* **65** (1969), 2300.
- [121] P. Pulay, W. Meyer und J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **68** (1978), 5077.
- [122] K. L. Bak, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker und J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 6548.
- [123] P. Botschwina, *Mol. Phys.* **103** (2005), 1441.
- [124] J. Gauss und J. F. Stanton, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000), 2865.
- [125] I. M. Mills, *J. Phys. Chem.* **80** (1976), 1187.
- [126] M. Rittby und R. J. Bartlett, *Phys. Chem.* **92** (1988), 3033.
- [127] J. A. Pople und R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22** (1954), 571.

- [128] J. Gauss, M. Heckert, O. Heun und P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [129] A. Bunge, *J. Chem. Phys.* **53** (1970), 20.
- [130] X. Li und J. Paldus, *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 8897.
- [131] Siehe z. B. R. Pauncz, *Spin Eigenfunctions: Construction and Use*, Plenum Press, New York, 1979.
- [132] M. Heckert, Diplomarbeit, Universität Mainz, 2002.
- [133] W. J. Hehre, R. Ditchfield und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56** (1972), 2257.
- [134] K. P. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III: Electronic Spectra and electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1966.
- [135] P. Jensen und R. B. Bunker, *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 1327.
- [136] K. P. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1979.
- [137] J. S. Binkley, J. A. Pople und W. J. Hehre, *J. Am. Soc* **102** (1980), 939.
- [138] J. F. Stanton und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 7029.
- [139] B. Jeziorski und H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. A* **24** (1981), 1668.
- [140] P. Piecuch, N. Oliphant und L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 1875.
- [141] J.W. Krogh und J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* **344** (2001), 578.
- [142] M. Kállay, P. G. Szalay und P. R. Surjan, *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 980.
- [143] T. Helgaker, T. A. Ruden, P. Jørgensen, J. Olsen und W. Klopper, *J. Phys. Org. Chem.* **17** (2004), 913.
- [144] R. J. Bartlett und J. F. Stanton, in *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 5*, Herausgeber K. B. Lipkowitz und D.B. Boyd, VCH Publisher, New York, 1994, S. 65.
- [145] Siehe z. B. R. J. Bartlett, in *Modern Electronic Structure Theory, Part II*, Herausgeber D.R. Yarkony, World Scientific, Singapore, 1995, S. 1047.
- [146] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90** (1989), 1007.

- [147] M. Kállay, J. Gauss und P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **119** (2003), 2991.
- [148] T. Rajamäki, M. Kállay, J. Noga, P. Valiron und L. Halonen, *Mol. Phys.* **102** (2004), 2297.
- [149] M. Musiał, S. A. Kucharski und R. J. Bartlett, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **547** (2001), 269.
- [150] H. Larsen, J. Olsen, P. Jørgensen und J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **342** (2001), 200.
- [151] J. W. Krogh und J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* **344** (2001), 578.
- [152] S. A. Kucharski und R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Letters* **158** (1989), 550.
- [153] Y. Bomble, J. F. Stanton, M. Kállay und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **123** (2005), 054101.
- [154] B. A. Flowers, P. G. Szalay, J. F. Stanton, M. Kállay, J. Gauss und A. G. Császár, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004), 3195.
- [155] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch und J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 9639.
- [156] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen und A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **286** (1998), 243.
- [157] J. M. L. Martin und G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 1843.
- [158] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper und J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* **302** (1999), 437.
- [159] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 601.
- [160] T. H. Dunning Jr., *J. Phys. Chem. A* **104** (2000), 9062.
- [161] D. Feller, *J. Chem. Phys.* **96** (1992), 6104.
- [162] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch und J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 9639.
- [163] D. E. Woon und T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 4572.
- [164] B. J. Persson, P. R. Taylor und J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 2483.

- [165] A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker und P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 4424.
- [166] J. Noga, W. Klopper und W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett* **199** (1992), 497.
- [167] H. Müller, W. Kutzelnigg und J. Noga, *Mol. Phys.* **92** (1997), 535.
- [168] J. Noga, W. Klopper und W. Kutzelnigg, in *Recent Advances in Computational Chemistry, Vol. 3: Recent Advances in Coupled-Cluster Methods*, Herausgeber R. J. Bartlett, World Scientific, Singapore, 1997, S. 183.
- [169] Siehe z. B. W. Klopper, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Herausgeber P. v. R. Schleyer, Wiley, New York, 1998, S. 2351.
- [170] J. Noga, W. Klopper, T. Helgaker und P. Valiron, *Integral direktes explizit korreliertes Coupled-Cluster Programm*, <http://www-laog.obs.ujf-grenoble.fr/valiron/ccr12>.
- [171] A. Halkier, P. Jørgensen, J. Gauss und T. Helgaker, *Chem. Phys. Letters* **274** (1997), 235.
- [172] J. R. Thomas und B. J. DeLeuw, *J. Chem. Phys.* **98** (1992), 1336.
- [173] D. Tew und W. Klopper, CCSD(T)-R12 Ergebnisse.
- [174] W. Klopper und C. C. M. Samson, *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 6297.
- [175] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1974.
- [176] J. Gauss, W.J. Lauderdale, J. F. Stanton, J. D. Watts und R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **182** (1991), 207.
- [177] P. G. Szalay, L. S. Thøgersen, J. Olsen, M. Kállay und J. Gauss, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004), 3030.
- [178] L. S. Thøgersen und J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* **393** (2004), 36.
- [179] P. G. Szalay, C. S. Simmons, J. Vázquez und J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **121** (2001), 7624.
- [180] M. Heckert, M. Kállay, J. Gauss, D. Tew und W. Klopper, *Basis-Set Extrapolation Techniques for the Accurate Calculation of Molecular Equilibrium Geometries using Coupled-Cluster Theory*, in Vorbereitung.

- [181] K. A. Peterson, A.K. Wilson, D. E. Woon und T. H. Dunning Jr., *Theor. Chem. Acc.* **97** (1997), 251.
- [182] J. M. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998), 411.
- [183] S. A. Kucharski, J. D. Watts und R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Letters* **302** (1999), 295.
- [184] D. J. Feller und J. A. Sordo, *J. Chem. Phys.* **112** (2000), 5604.
- [185] D. V. Webb und K. N. Rao, *J. Mol. Spectrosc.* **28** (1968), 121.
- [186] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated, Vol. I*, Nat. Stand. Ref. Data Series 39, 1972.
- [187] H. Petek, D. J. Nesbitt, D. C. Darwin, P. R. Ogilby, C. B. Moore und D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.* **91** (1989), 6566.
- [188] J. B. Burkholder, A. Sinha, P. D. Hammer und C. J. Howard, *J. Mol. Spectrosc.* **72** (1987), 126.
- [189] M. W. Wong, *Topics in current Chemistry* **231** (2003), 1.
- [190] G. W. Kutney und K. Turnbull, *Chem. Rev.* **82** (1982), 333.
- [191] G. Winnewisser, M. Winnewisser und W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **49** (1968), 3465.
- [192] A. Hinchliffe, *J. Mol. Struc.* **55** (1979), 127.
- [193] Siehe z. B. F. M. Bickelhaupt, M. Solà und P. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **17** (1996), 835.
- [194] B. S. Jursic, *J. Comp. Chem.* **17** (1996), 835.
- [195] R. L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964), 3617.
- [196] W. Gombler, J. Schaebs und H. Willner, *Inorg. Chem.* **29** (1990), 2697.
- [197] R. Steudel, D. Jensen und B. Plinke, *Z. Naturforsch* **42b** (1987), 163.
- [198] E. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **31** (1958), 130.
- [199] C. J. Marsden, R. D. Brown und P. D. Godfrey, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1979), 399.

- [200] M. Feuerhahn und G. Vahl, Chem. Phys. Lett. **65** (1979), 322.
- [201] D. Martinetz, Z. Chem. **20** (1980), 332.
- [202] B. M. Chadwick, J. M. Grzybowski und D. A. Long, J. Mol. Struc. **48** (1978), 139.
- [203] G. Winnewisser, F. Lewen, S. Thorwirth, J. Hahn, M. Behnke, J. Gauss, J. Gauss und E. Herbst, Chem. Eur. J. **9** (2003), 5501.
- [204] T. H. Dunning Jr. und K. A. Peterson, J. Chem. Phys. **117** (2002), 10548.
- [205] D. Das und S. L. Whittenburg, J. Phys. Chem. A **103** (1999), 2134.
- [206] O. Löscking, H. Willner, H. Baumgärtel, H. W. Jochim und Z. Rühl, Anorg. Allg. Chem. **530** (1985), 169.
- [207] F. Seel und R. Budenz, Chem. Ber. **98** (1965), 251.
- [208] R. D. Brown, F. R. Burden und G. P. Pez, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **277** (1965),.
- [209] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1995, S. 522.
- [210] C. J. Marsden, H. Oberhammer, O. Löscking und H. Willner, J. Mol. Struc. **193** (1989), 233.
- [211] R. L. Kuczkowski, J. Am. Chem. Soc. **86** (1964), 3617.
- [212] D. E. Woon und T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **98** (1993), 1358.
- [213] A. Haas und H. Willner, Spectrochimica Acta **35 A** (1979), 963.
- [214] S. G. Frankiss und D. J. Harrison, Spectrochimica Acta **31A** (1975), 161.
- [215] R. D. Brown und G. P. Pez, Spectrochimica Acta **26 A** (1970), 1375.
- [216] R. W. Davis und S. Frith, J. Mol. Spectrosc. **145** (1991), 225.
- [217] B. Soulounki und H. Bock, Inorganic Chemistry **16** (1977), 665.
- [218] R. W. Davis, J. Mol. Spectrosc. **116** (1986), 371.
- [219] F. Cacace, G. de Petris, F. Pepi, M. Rosi und A. Sgamellotti, Angew. Chem. **111** (1999), 2555.

- [220] G. Cazzoli, G. Cotti, C. D. Esposti und A. Guarnieri, *J. Mol. Spectroc.* **159** (1993), 127.
- [221] D. T. Cramb, Y. Bos, H. M. Jemson und M. C. L. Gerry, *J. Mol. Struc.* **190** (1988), 387.
- [222] H. B. Weissman, A. G. Meister und F. F. Cleveland, *J. Chem. Phys.* **29** (1958), 72.
- [223] M. W. MacKenzie, *Spectrochim. Acta* **40A** (1983), 279.
- [224] L. O. Brockway, *J. Phys. Chem.* **41** (1937), 756.
- [225] M. Snels und M. Quack, *J. Chem. Phys.* **95** (1991), 6355.
- [226] E. K. Plyler und W. S. Benedict, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **47** (1951), 202.
- [227] C. D. Thompson, E. G. Robertson und D. McNaughton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003), 1996.
- [228] W. T. M. L. Fernando und P. F. Bernath, *J. Mol. Spectr.* **145** (1991), 392.
- [229] A. E. Douglas und J. R. Morton, *The Astrophysical Journal* **131** (1960), 1.
- [230] W. H. Flygare, *Chem. Rev.* **74** (1974), 653.
- [231] J. Gauss und K. Ruud, Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [232] J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **283** (1998), 283.
- [233] C. Michauk und J. Gauss, Zur Veröffentlichung vorgesehen.
- [234] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale und R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **26** (1992), 879.
- [235] M. Kállay, P. G. Szalay und P. R. Súrjan, *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 980.
- [236] G. E. Scuseria und H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 382.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Miriam Heckert,
geboren am 29.8.1977 in Suhl

Schulbildung

1984-1989 Polytechnische Oberschule, Steinbach-Hallenberg
1989-1997 Albert-Einstein Gymnasium, Maintal
Abitur

Hochschullaufbahn

1997-2002 Studium der Chemie an der Johannes Gutenberg Universität Mainz
1999 Vordiplom
2002 Diplom
Diplomarbeit in theoretischer Chemie bei Prof. Jürgen Gauß,
an der Universität Mainz zum Thema
„Spin-adaptierte Coupled-Cluster-Theorie für Dublett-Zustände“
WS 2000/01 Auslandssemester in Toronto, Kanada, bei Prof. Ian Manners
2002-2006 Dissertation in theoretischer Chemie bei
Prof. Jürgen Gauß zum Thema
„Hochgenaue Berechnungen molekularer Eigenschaften
mit Hilfe der Coupled-Cluster-Theorie“.