Berechnung von Multipolmomenten mit der Basis-Set-Reduction-Methode

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaft
der Abteilung Physik
der Universität Dortmund

vorgelegt von

HEIKO KRABBE

August 1999

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Die Quantenchemie befaßt sich mit der theoretischen Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Molekülen durch die Anwendung der Quantenmechanik. Ausgehend von dieser als exakt gültig akzeptierten mikroskopischen Theorie sollten durch sogenannte Ab-Initio-Rechnungen Aussagen über das chemische Verhalten von Stoffen möglich sein. Von ihrem Ziel, durch derartige Rechnungen theoretische Vorhersagen zu machen, die aufwendige experimentelle Studien reduzieren oder gar ersetzen, ist die Quantenchemie aber noch weit entfernt [1]. Das liegt vor allem an den komplexen Vielteilchen-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und Atomkernen eines Moleküls, die eine approximative, numerische Behandlung erforderlich machen. Da für das chemische Verhalten von Stoffen in erster Linie die Korrelationen der Elektronen wichtig sind, erfolgt eine grundlegende Vereinfachung in der Quantenchemie durch die Born-Oppenheimer-Näherung. Diese geht davon aus, daß die Bewegung der schwereren Atomkerne auf einer größeren Zeitskala stattfindet als die Elektronenbewegung. Deshalb wird die Schrödinger-Gleichung auf das elektronische System beschränkt, in das die Positionen der statischen Atomkerne nur als Parameter eingehen.
Trotz der Vereinfachung durch die Born-Oppenheimer-Näherung nimmt die Anzahl der Korrelationen und damit der Aufwand der numerischen Methoden mit der Elektronenzahl so extrem zu, daß bereits Systeme von etwa 20 Elektronen Datenmengen bedingen, die an die Leistungsgrenzen und Speicherkapazität der gegenwärtig verfügbaren Computer stoßen. Um auch größere Moleküle berechnen zu können, ist es daher notwendig, Methoden zu entwickeln, die bei hoher Genauigkeit möglichst günstig mit der Systemgröße skalieren.
Unter diesem Aspekt wurde von Wenzel und Wilson der speicherplatzeffiziente Basis-Set-Reduction-Algorithmus (BSR) [2] entwickelt. Er beruht auf einer perturbativen Näherung zur sogenannten Multi-Reference-Configuration-Interaction-Methode (MRCI), die ein Standardverfahren der Quantenchemie darstellt. Beide Verfahren sind darauf ausgelegt, optimale Energien für den Grundzustand und die angeregten

Zustände eines Moleküls zu bestimmen. Dementsprechend konzentrierten sich die bisherigen Studien mit der BSR auf Potentialoberflächen, Dissoziations- und Anregungsenergien sowie andere mit der Energie verknüpfte Größen. Hierfür lieferte die BSR beachtliche Ergebnisse.
Ungeklärt dagegen ist noch, ob die mit der BSR bestimmte Grundzustandswellenfunktion auch die räumliche Verteilung der Elektronen im Molekül gut beschreibt, und somit die Berechnung molekularer Größen wie z.B. der Multipolmomente erlaubt. Diese Fragestellung wird in der vorgelegten Arbeit untersucht. Die Multipolmomente werden dabei exemplarisch für alle molekularen Größen betrachtet, die durch einen Ein-Elektron-Operator beschrieben werden.
Ziel dieser Arbeit ist es, zunächst grundsätzliche Erfahrungen über das Verhalten und die Qualität der BSR-Methode bei der Berechnung von Ein-Elektron-Operator-Erwartungswerten zu sammeln. Erst wenn derartige Berechnungen mit der BSR-Methode kontrolliert durchgeführt werden können, sind aufwendige BSR-Rechnungen sinnvoll, die über den derzeitgen Stand quantenchemischer Untersuchungen hinausgehen. Deshalb beschränkt sich die vorliegende Arbeit auf geeignete kleine Moleküle, für die bereits mit anderen quantenchemischen Methoden umfangreiche Daten für Multipolmomente publiziert wurden. Dabei ist der Vergleich der BSR mit verwandten Verfahren ein weiterer Aspekt dieser Arbeit.

1.1 Gliederung der Arbeit

Die Arbeit beginnt mit einer kurzen Zusammenstellung der Grundlagen quantenchemischer Ab-Initio-Rechnungen. Danach werden die unterschiedlichen quantenchemischen Methoden erörtert. Ausgangspunkt sind die variatonellen Verfahren: Die Hartree-Fock-Methode als effektive Einteilchen-Näherung bildet die Grundlage für sämtliche Korrelationsrechnungen und wird dementsprechend ausführlich diskutiert. Insbesondere wird auf das wichtige Brillouin-Theorem eingegangen. Es folgt eine Darstellung der CI-Verfahren, wobei speziell die MR-SDCI als Referenzverfahren zur BSR von Bedeutung ist. Die MCSCF wird nur kurz erläutert. Sie ist die Basis für die CASPT2, einem Alternativverfahren zur BSR.
Weil die BSR eine störungstheoretische Methode ist, die auf einer Partitionierung des Hilbert-Raumes beruht, wird im 4. Kapitel die Multi-Referenz-Störungsrechnung beschrieben. Die Diskussion der Probleme der quasientarteten Effective-Valence-Shell-Hamiltionian-Methode ist hilfreich, um die Vorzüge der BSR herausstellen zu können. Mit der CASSCF-Störungsrechnung (CASPT2) wird schließlich ein etabliertes, aktuelles Verfahren dargestellt, das später zum Vergleich mit der BSR herangezogen wird.
Kapitel 5 befaßt sich mit störungstheoretischen Näherungen zur MRCI, zu denen auch die BSR gehört. Grundlegend dafür sind die Ideen der A_k- und B_k-Methode.

Daraus leiten sich sowohl die selektierende MRD-CI als auch die BSR ab. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Verfahren besteht in dem Kriterium, nach dem die Partitionierung des Hilbert-Raumes erfolgt.
Der Berechnung der Multipolmomente ist das 6. Kapitel gewidment. Es beginnt mit den allgemeinen Grundlagen. Dann werden die BSR-Ergebnisse dargestellt, bewertet und in Relation zur selektierenden MRD-CI und zur CASPT2 gesetzt.
Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse, die auch einen Ausblick auf weiterhin offene und interessante Fragen gibt.

Kapitel 2

Grundlagen quantenchemischer Ab-Initio-Rechnungen

In quantenchemischen Ab-Initio-Rechnungen wird die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle. \tag{2.1}$$

für den auf das Elektronensystem begrenzten Hamilton-Operator gelöst. Der Hamilton-Operator nimmt in atomaren Einheiten folglich die Gestalt

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= -\sum_{i=1}^{n_e}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n_e}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{|\vec{r}_i-\vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^{n_e}\sum_{j>i}^{n_e}\frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A-\vec{R}_B|}\\
\vec{r}_i &: \text{Position des Elektrons } i.\\
n_e &: \text{Anzahl der Elektronen}\\
\vec{R}_A &: \text{Position des Atomkerns } A.\\
Z_A &: \text{Kernladungszahl des Atomkerns } A.\\
M &: \text{Anzahl der Atomekerne}
\end{aligned} \tag{2.2}$$

an. Hierin gehen die Positionen der Atome nur als Parameter ein, d.h. um die Gleichgewichtsgeometrie eines Moleküls zu bestimmen, muß das Energieminimum der elektronischen Schrödinger-Gleichung in Abhängigkeit von den Kernpositionen bestimmt werden.

Die Verwendung atomarer Einheiten macht die Schrödinger-Gleichung dimensionslos und bedeutet, daß Energien in der Einheit Hartree (H) und Längen in Einheiten des Bohrschen Radius a_0 gemessen werden (siehe Tabelle 2.1).

Die Vielteilchen-Wellenfunktion $|\Phi\rangle$ eines n_e-Elektronensystems wird in der Quantenchemie als Linearkombination von Slaterdeterminanten dargestellt, die das antisymmetrische äußere Produkt von Spinorbitalen sind. Unter einem Spinorbital $\chi(\mathbf{x})$

Tabelle 2.1: Atomare Einheiten und ihre Umrechnung

physikalische Größe	atomare Einheit	Umrechnung	
Energie	$H = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$= 4,3598\ 10^{-18}\ J$	$= 27,2113\ eV$
		$= 627,51\ kcal/mol$	
Länge	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	$= 5,2918\ 10^{-11}\ m$	$= 0,52918$ Å
Masse	m_e	$= 9.1095\ 10^{-31}\ kg$	
Ladung	e	$= 1,602\ 10^{-19}\ C$	
Drehimpuls	$\hbar$	$= 1.0546\ 10^{-34}\ Js$	
el. Dipolmoment	ea_0	$= 8,4784\ 10^{-30}\ Cm$	$= 2,5418$ Debye
el. Quadrupolmoment	ea_0^2	$= 4,4866\ 10^{-4}\ Cm^2$	

versteht man die Einteilchen-Wellenfunktion eines Elektrons, die sich aus dem räumlichen Orbital $\psi(\vec{r})$ und dem Elektronenspin zusammensetzt. Der Spin wird durch zwei orthonormale Spinfunktionen $\alpha(\omega)$ für 'Spin-hoch' und $\beta(\omega)$ für 'Spin-runter' beschrieben, so daß man zu jedem räumlichen Orbital zwei Spinorbitale bilden kann:

$$\begin{aligned} \chi_\uparrow(\mathbf{x}) &= \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \chi_\downarrow(\mathbf{x}) &= \psi(\vec{r})\beta(\omega) \end{aligned} \qquad \mathbf{x} = (\vec{r}, \omega). \tag{2.3}$$

Damit die Spinorbitale orthogonal sind, müssen auch die räumlichen Orbitale durch orthogonale Funktionen beschrieben werden. Diese werden in Form atomarer Basissätze, die die räumlichen Orbitale eines Atomes beschreiben vor Beginn einer Rechnung festgelegt (siehe Anhang A). Die Einteilchenbasis eines Moleküls setzt sich daraus als Linearkombination der um die jeweiligen Atomkerne zentrierten atomaren Basissätze zusammen und wird in einer Hartree-Fock-Rechnung bestimmt.
Theoretisch kann für 'Spin-hoch' und für 'Spin-runter' ein unterschiedlicher Basissatz räumlicher Orbitale verwendet werden. In dieser Arbeit werden aber nur solche Spinorbitale benutzt, die dieselben räumlichen Orbitale für beide Spinrichtungen verwenden (restricted spin orbitals). Eine weitere Beschrnkung besteht darin, daß alle räumlichen Orbitale immer paarweise mit Elektronen besetzt werden (closed shell). Letzeres ist gerechtfertigt, wenn man sich ausschließlich für Moleküle mit entsprechendem Grundzustand interessiert.

2.1 Ein-Elektron-Operator-Erwartunswerte

Für Berechnung des Erwartungswerts molekularer Größen, die durch einen Ein-Elektron-Operator

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{o}(\mathbf{x}_i) \qquad \hat{o}(\mathbf{x}_i)\text{=Operator für Elektron } i \tag{2.4}$$

beschrieben werden, empfiehlt sich die Verwendung der reduzierten Einteilchen-Dichtematrix [3]:

$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') := n_e \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_{n_e}\ \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e})\Phi^*(\mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e}). \tag{2.5}$$

Dabei ist Φ die normalisierte Vielteilchen-Wellenfunktion des n_e-Elektronensystems, dessen Elektronenverteilung durch die Dichtematrix beschrieben wird:

$$\int d\mathbf{x}_1\ \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = n_e. \tag{2.6}$$

Für den Erwartungswert des Ein-Elektron-Operators gilt damit (siehe Anhang, Gl. (C.3))

$$\langle\Phi|\hat{O}_1|\Phi\rangle = \int d\mathbf{x}_1\ \left[\hat{o}_1(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1')\right]_{\mathbf{x}_1'=\mathbf{x}_1}. \tag{2.7}$$

Für einen festgelegten orthonormalen Basissatz kann die Dichtematrix nach den Spinorbitalen $\{\chi_i\}$ entwickelt werden

$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') = \sum_{ij} \chi_i(\mathbf{x}_1)\rho_{ij}\chi_j^*(\mathbf{x}_1') \tag{2.8}$$

$$\rho_{ij} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_1'\ \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1')\chi_j(\mathbf{x}_1'). \tag{2.9}$$

Die aus den Elementen ρ_{ij} bestehende Matrix ρ ist die diskrete Darstellung der Dichtematrix in der gewählten Basis.
Für den Erwartungswert erhält man (Anhang, Gl. (C.7))

$$\langle\Phi|\hat{O}_1|\Phi\rangle = \sum_{i,j} o_{ij}\rho_{ji}, \tag{2.10}$$

wobei o_{ij} die diskreten Matrixelemente des Ein-Elektron-Operators in der gewählten Basis sind:

$$o_{ij} = \int d\mathbf{x}_1\ \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\hat{o}(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_1). \tag{2.11}$$

Die Berechnung des Erwartungswertes ist also nichts anderes als die Spurbildung über das Matrixprodukt von $\mathbf{o}$ und ρ.
Hierbei hängt nur die Dichtematrix ρ von den unterschiedlichen quantenchemischen Rechenverfahren ab. Die Einteilchenintegrale o_{ij} dagegen müssen für jeden Basissatz nur einmal zu Beginn bestimmt werden und können dann abgespeichert werden.

2.2 Ablauf quantenchemischer Berechnungen

Die notwendigen Schritte zur Berechnung von Ein-Elektron-Operator-Erwartungswerten mit quantenchemischen Korrelationsmethoden sind grob im folgenden Diagramm dargestellt:

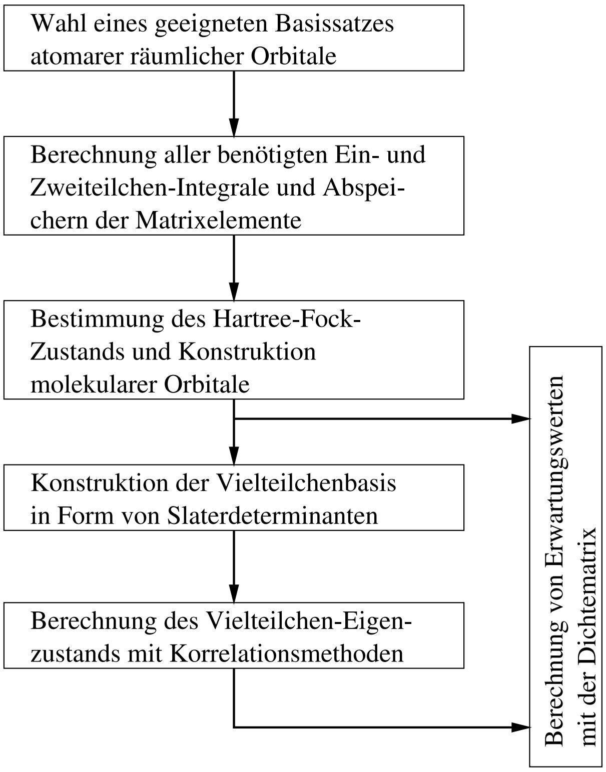

Abbildung 2.1: Schematischer Ablauf von Korrelationsrechnungen.

Vor Beginn der numerischen Rechnungen muß zunächst ein molekülspezifischer Basissatz vorgegeben werden, für den dann die erforderlichen Integraldateien angelegt werden. Damit wird stets eine Hartree-Fock-Rechnung durchgeführt, für die bereits die Erwartungswerte der interessierende physikalischen Größen bestimmt werden können. Auf der Hartree-Fock-Rechnung bauen dann die verschiedenen Korrelationsmethoden auf. Eine genauere Aufstellung mit den konkret verwendeten Programmen befindet sich im Anhang B.

Kapitel 3

Variationelle quantenchemische Ab-Initio-Verfahren

3.1 Die Hartree-Fock-Näherung

Die Lösung der Schrödinger Gleichung mit dem auf das Elektronensystem beschränkten exakten Hamilton-Operator $\hat{H}$ (2.2) führt zu Vielteilchen-Wellenfunktionen $|\Phi\rangle$, die als Linearkombination unendlich vieler Slaterdeterminanten dargestellt werden können. Ausgehend von der intuitiven Vorstellung, daß im Grundzustand eines Moleküls die Elektronen aber hauptsächlich ganz bestimmte Spinorbitale $\chi_1 \cdots \chi_{n_e}$ besetzen, muß hierfür eine dominierende Slaterdeterminate

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_{n_e}\rangle \qquad (\chi_1 \cdots \chi_{n_e} \text{ besetzt}) \tag{3.1}$$

existieren. Diese Determinante wird in der Hartree-Fock-Näherung dadurch bestimmt, daß gemäß des Variationsprinzipes von Ritz die elektronische Energie

$$E(\Psi_0) = \frac{\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle}{\langle\Psi_0|\Psi_0\rangle} \tag{3.2}$$

minimiert wird und dadurch optimale Einteilchenorbitale konstruiert werden. Als Nebenbedingung ist hierbei allerdings zu berücksichtigen, daß die Spinorbitale orthonormal bleiben sollen:

$$\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \delta_{ij}. \tag{3.3}$$

Dementsprechend bildet man das Funktional

$$\mathcal{L}[\{\chi_i\}] = \langle\Psi_0[\{\chi_i\}]|\hat{H}|\Psi_0[\{\chi_i\}]\rangle - \sum_{i,j=1}^{n_e} \epsilon_{ji}(\langle\chi_i|\chi_j\rangle - \delta_{ij}) \tag{3.4}$$

mit den Lagrangemultiplikatoren ϵ_{ji}[1] und bestimmt die Nullstellen der Funktionalableitung. Daraus ergeben sich (vgl. [4], S. 115 ff) die Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1)|\chi_i(\mathbf{x}_1)\rangle = \sum_{j=1}^{n_e} \epsilon_{ji}|\chi_j(\mathbf{x}_1)\rangle \qquad i = 1, 2, ..., \infty \tag{3.6}$$

mit dem Fock-Operator

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_{j=1}^{n_e}(\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1)). \tag{3.7}$$

Dieser setzt sich zusammen aus dem 'Core'-Hamilton-Operator, der die kinetische Energie des (mit der Nummer 1 bezeichneten) Elektrons und die Anziehungsenergie durch die Atomkerne auf dieses Elektron beinhaltet

$$\hat{h}(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|}, \tag{3.8}$$

sowie dem Coulomb-Operator $\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1)$ und dem Austausch-Operator $\hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1)$, die durch

$$\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2\ \chi_j^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\chi_j(\mathbf{x}_2)\right]\chi_i(\mathbf{x}_1) \tag{3.9}$$

$$\hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2\ \chi_j^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\chi_i(\mathbf{x}_2)\right]\chi_j(\mathbf{x}_1) \tag{3.10}$$

definiert sind.
Der Coulomb-Operator beschreibt das mittlere lokale Potential in $\mathbf{x}_1$, das durch ein Elektron im Orbital χ_j hervorgerufen wird. Das Wechselwirkungspotential, das Elektron 1 eigentlich instantan durch Elektron 2 erfährt, wird also näherungsweise durch ein Ein-Elektron-Potential ersetzt, das sich aus der Mittelung über alle Koordinaten des 2. Elektrons ergibt.
Der Austausch-Operator besitzt keine derartige klassische Interpretation, da er aus der Antisymmetrie der Slaterdeterminate herrührt und Ausdruck des Pauli-Verbotes ist. Anders als der lokale Coulomb-Operator ist der Austausch-Operator nicht lokal, weil das Ergebnis von $\hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1)$ von den Werten für χ_i im ganzen Raum abhängt. Daher existiert auch kein einfaches Potential für diese Wechselwirkung.

[1]Da $\mathcal{L}$ reel und $\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \langle\chi_j|\chi_i\rangle^*$ ist, müssen die Lagrangemultiplikatoren Elemente einer hermiteschen Matrix sein:

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^*. \tag{3.5}$$

Die bisher abgeleiteten Hartree-Fock-Gleichungen (3.6) besitzten noch nicht die kanonische Form einer Eigenwertgleichung, da die Spinorbitale, aus denen die Hartree-Fock-Determinate $|\Psi_0\rangle$ gebildet wird, noch untereinander gemischt sein können, ohne daß sich der Erwartungswert $\mathcal{E}_0 = \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle$ ändert. Unter einer unitären Transformation der Spinorbitale

$$\chi_i' = \sum_j \chi_j U_{ji} \qquad \text{mit } \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1} \tag{3.11}$$

bleibt der Fock-Operator aber unverändert (vgl. [4] S. 121 f), und es kann stets eine geeignete Transformation gefunden werden, die die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren in Diagonalform bringt

$$\epsilon_i'\delta_{ij} = \sum_{kl} U_{ki}^* \epsilon_{kl} U_{lj}, \tag{3.12}$$

so daß die Hartree-Fock-Gleichung die kanonische Form

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1)|\chi_i(\mathbf{x}_1)\rangle = \epsilon_i|\chi_i(\mathbf{x}_1)\rangle \qquad i = 1, 2, ..., \infty \tag{3.13}$$

annimmt. Die durch diese Gleichung eindeutig festgelegten Spinorbitalen werden als kanonische Spinorbitale bezeichnet. Das Lösen dieses Eigenwertproblems ist gleichbedeutend mit der Diagonalisierung der Fock-Matrix

$$\langle\chi_i|\hat{f}|\chi_j\rangle = \langle\chi_i|\hat{h}|\chi_j\rangle + \sum_k (\langle\chi_i\chi_k|\frac{1}{r}|\chi_j\chi_k\rangle - \langle\chi_i\chi_k|\frac{1}{r}|\chi_k\chi_j\rangle), \tag{3.14}$$

mit

$$\langle\chi_i|\hat{h}|\chi_j\rangle \;:=\; \int d\mathbf{x}_1\; \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\hat{h}(\vec{r}_1)\chi_j(\mathbf{x}_1) \tag{3.15}$$

$$\langle\chi_i\chi_j|\frac{1}{r}|\chi_k\chi_l\rangle \;:=\; \int d\mathbf{x}_1\; d\mathbf{x}_2\; \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_j^*(\mathbf{x}_2)|\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}|\chi_k(\mathbf{x}_1)\chi_l(\mathbf{x}_2), \tag{3.16}$$

wobei allerdings der Fock-Operator $\hat{f}$ selbst von den gesuchten Spinorbitalen abhängt, so daß ein Selbstkonsistenzproblem zu lösen ist. Man spricht deshalb auch von der Self-Consistent-Field Methode (SCF). Hierbei wird eine andere Betrachtungsweise herangezogen, die später für die Störungsrechnung von Bedeutung ist. Man kann nämlich $|\Psi_0\rangle$, anstatt als Näherungslösung zur exakten Vielteilchen-Wellenfunktion, auch als exakte Eigenfunktion zum approximativen Hartree-Fock-Hamilton-Operators

$$\hat{H}_0 = \sum_{a=1}^{n_e} \hat{f}(\mathbf{x}_a) \tag{3.17}$$

mit dem Energieeigenwert $\mathcal{E}_0$ auffassen:

$$\hat{H}_0|\Psi_0\rangle = \mathcal{E}_0|\Psi_0\rangle. \tag{3.18}$$

Die Näherung besteht - wie bereits angedeutet - darin, daß die tatsächliche Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Hartree-Fock-Hamilton-Operator durch die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem gemittelten Feld der anderen Elektronen ersetzt wird.
Sobald die besetzten Spinorbitale bestimmt sind, ist der Fock-Operator ein wohldefinierter hermitescher Operator mit einer unendlichen Anzahl von Eigenfunktionen:

$$\hat{f}|\chi_i\rangle = \epsilon_i|\chi_i\rangle \qquad i = 1, 2, ..., \infty. \tag{3.19}$$

Die n_e Spinorbitale mit den geringsten Spinorbitalenergien ϵ_i sind gerade die besetzen Orbitale des Hartree-Fock-Zustandes Ψ_0. Sie werden im folgenden mit den Indizes a, b,... bezeichnet. Die unendlich vielen restlichen Spinorbitale, für die die Indizes s, t,... verwendet werden, nennt man virtuelle Spinorbitale.
Die Hartree-Fock-Energie $E(\Psi_0)$ ergibt sich allerdings nicht als Summe der Spinorbitalenergien, denn dann würde die Wechselwirkung zwischen den Elektronen doppelt gezählt. So beinhaltet die Spinorbitalenergie ϵ_a die Wechselwirkung des Elektrons in χ_a mit den Elektronen in allen anderen besetzten Orbitalen:

$$\epsilon_a = \langle\chi_a|\hat{h}|\chi_a\rangle + \sum_{b=1}^{n_e}(\langle\chi_a\chi_b|\frac{1}{r}|\chi_a\chi_b\rangle - \langle\chi_a\chi_b|\frac{1}{r}|\chi_b\chi_a\rangle). \tag{3.20}$$

Gleiches gilt aber auch für ein beliebiges anderes besetztes Orbital χ_b.
Die Hartree-Fock-Energie dagegen beträgt nur:

$$\begin{aligned} E(\Psi_0) &= \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle \\ &= \sum_{a=1}^{N}\left(\langle\chi_a|\hat{h}|\chi_a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{b=1}^{N}(\langle\chi_a\chi_b|\frac{1}{r}|\chi_a\chi_b\rangle - \langle\chi_a\chi_b|\frac{1}{r}|\chi_b\chi_a\rangle)\right) \\ &< \sum_{a=1}^{n_e}\epsilon_a = \langle\Psi_0|\hat{H}_0|\Psi_0\rangle = \mathcal{E}_0. \end{aligned} \tag{3.21}$$

Trotzdem besitzen die Spinorbitalenergien gemäß Koopmans Theorem eine physikalische Bedeutung. Der Energiebetrag $|\epsilon_a|$ ist nämlich notwendig, um ein Elektron aus dem Orbital χ_a zu entfernen, wenn man voraussetzt, daß die restlichen besetzten Orbitale im ionisierten Zustand unverändert bleiben. Da die Orbitalenergien der besetzten Spinorbitale generell negativ sind und Ionisationspotentiale (IP) positiv definiert werden, gilt also:

$$IP = -\epsilon_a. \tag{3.22}$$

Fügt man andererseits in das virtuelle Spinorbital χ_s - unter der Annahme, daß die übrigen Spinorbitale unverändert bleiben - ein weiteres Elektron hinzu, so wird dafür der Energiebetrag

$$\epsilon_s = \langle\chi_s|\hat{h}|\chi_s\rangle + \sum_{b=1}^{n_e}(\langle\chi_s\chi_b|\frac{1}{r}|\chi_s\chi_b\rangle - \langle\chi_s\chi_b|\frac{1}{r}|\chi_b\chi_s\rangle) \tag{3.23}$$

benötigt, so daß die Elektronenaffinität (EA) gegeben ist durch:

$$EA = -\epsilon_s. \tag{3.24}$$

Bei dieser Betrachtung wird die Relaxation der Spinorbitale für die positiven bzw. negativen Ionen vernachlässigt, was dazu führt, daß die durch Koopmans Theorem abgeschätzten Ionisationspotentiale tendenziell zu positiv und die Elektronenaffinitäten zu negativ sind. Berücksichtigt man zusätzliche Korrekturen durch Korrelationseffekte, die mit über die Hatree-Fock-Näherung hinausgehenden Verfahren ermittelt werden können, so werden die Relaxationsfehler des Ionisationspotentials teilweise kompensiert, wohingegen der Fehler in der Elektronenaffinität noch größer wird. Daher stellen die nach (3.22) bestimmten Ionisationspotentiale durchaus eine brauchbare erste Näherung für experimentelle Ionisationspotentiale dar, die Elektronenaffinitäten (3.24) dagegen sind meistens schlecht[2].
Aus den besetzten und den virtuellen Spinorbitalen können neben $|\Psi_0\rangle$ weitere Slaterdeterminanten gebildet und in Relation zum Hartree-Fock-Grundzustand charakterisiert werden. Zustände, in denen das Spinorbital χ_a unbesetzt und dafür das Spinorbital χ_s besetzt ist, also das Elektron quasi aus dem Orbital a in das Orbital s angeregt wurde, werden Einfachanregungen genannt und die zugehörige Slaterdeterminate wird mit dem Symbol $|\Psi_a^s\rangle$ gekennzeichnet. Entsprechend verfährt man für Zweifachanregungen $|\Psi_{ab}^{st}\rangle$, Dreifachanregungen $|\Psi_{abc}^{stu}\rangle$ usw.
Die exakte Vielteilchen-Grundzustandswellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ eines Moleküls läßt sich, wie eingangs erwähnt wurde, exakt als unendliche Entwicklung in diese Slaterdeterminaten darstellen:

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{as} c_a^s|\Psi_a^s\rangle + \sum_{\substack{a<b\\ s<t}} c_{ab}^{st}|\Psi_{ab}^{st}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c\\ s<t<u}} c_{abc}^{stu}|\Psi_{abc}^{stu}\rangle + \cdots. \tag{3.25}$$

Hierin sollten die Einfachanregungen die führenden Korrekturen zum Hartree-Fock-Grundzustand liefern. Das Matrixelement

$$\begin{aligned} \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_a^s\rangle &= \langle\chi_a|\hat{h}|\chi_s\rangle + \sum_b (\langle\chi_a\chi_b|\frac{1}{r}|\chi_s\chi_b\rangle - \langle\chi_a\chi_b|\frac{1}{r}|\chi_b\chi_s\rangle) \\ &= \langle\chi_a|\hat{f}|\chi_s\rangle \end{aligned} \tag{3.26}$$

ist aber identisch mit einem Nebendiagonalelement der Fock-Matrix (3.14), das nach Lösung des Selbstkonsistenzproblems gleich Null ist. Das ist die Aussage des Theorems von Brillouin, das folglich eine alternative Formulierung der Selbstkonsistenzbedingung ist:

[2]Viele neutrale Moleküle bilden stabile negative Ionen, obwohl die Hartree-Fock-Rechnungen fast immer positive Orbitalenergieen für die virtuellen Spinorbitale ergeben.

Theorem von Brillouin: Einfach angeregte Determinaten $|\Psi_a^s\rangle$ wechselwirken nicht direkt mit der Hartree-Fock-Determinante $|\Psi_0\rangle$:

$$\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_a^s\rangle = 0 \tag{3.27}$$

Dieses bedeutet offenbar, daß in einer Störungsentwicklung die zweifach angeregten Determinaten die führenden und wichtigsten Korrekturen zur Hartree-Fock-Determinate liefern . Damit ist aber nicht ausgeschlossen, daß die einfach angeregten Determinaten zum exakten Grundzustand $|\Phi_0\rangle$ beitragen, denn sie können in höherer Ordnung Störungsrechnung über die zweifach angeregten Determinanten indirekt z.B. durch Matrixelemente der Form $\langle\Psi_a^s|\hat{H}|\Psi_{ab}^{st}\rangle\langle\Psi_{ab}^{st}|\hat{H}|\Psi_0\rangle$ einwirken.
Diese Arbeit beschränkt sich auf die restricted-closed-shell-Hartree-Fock, d.h. heißt es werden zum einen dieselben $K/2$ räumlichen Orbitale für beide Spinrichtungen verwendet, wobei K die Gesamtzahl der Spinorbitale ist:

$$\begin{array}{rcl} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) & = & \psi_i(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) & = & \psi_i(\vec{r})\beta(\omega) \end{array} \qquad i = 1,\ 2, ...,\ K/2, \tag{3.28}$$

und zum anderen wird angenommen, daß im Grundzustand alle räumlichen Orbitale doppelt besetzt sind (closed shell)

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\ \chi_2 \cdots \chi_{n_e-1}\ \chi_{n_e}\rangle = |\chi_{1\uparrow}\ \chi_{1\downarrow} \cdots \chi_{n_{e/2}\uparrow}\ \chi_{n_{e/2}\downarrow}\rangle. \tag{3.29}$$

Unter diesen Voraussetzungen kann über den Spinfreiheitsgrad in Gleichung (3.13) integriert werden, und man erhält (vgl. [4], S. 132 ff) die rein räumlichen 'closed-shell'-Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{f}(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}_1) \qquad i = 1, 2, ..., \infty \tag{3.30}$$

mit

$$\hat{f}(\vec{r}_1) = \hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_a^{n_e/2}(2\hat{J}_a(\vec{r}_1) - \hat{K}_a(\vec{r}_1)) \tag{3.31}$$

$$\hat{J}_a(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2\ \psi_a^*(\vec{r}_2)\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi_a(\vec{r}_2)\right]\psi_i(\vec{r}_1) \tag{3.32}$$

$$\hat{K}_a(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2\ \psi_a^*(\vec{r}_2)\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi_i(\vec{r}_2)\right]\psi_a(\vec{r}_1). \tag{3.33}$$

Diese Gleichungen sind analog zu den Gleichungen (3.7)-(3.10), allerdings steht nun ein Faktor zwei vor dem Coulomb-Operator.
Für die numerische Implementation ist es schließlich üblich, die Integro-Differentialgleichungen (3.30) in algebraische Gleichungen - die Roothaan-Gleichungen [5] -

umzuschreiben. Dazu wählt man einen konkreten Satz (atomarer) räumlicher Basisfunktionen $\{\phi_\mu(\vec{r})|\ \mu = 1,\ 2, ...,\ K/2\}$[3], nach dem man die noch unbekannten molekularen räumlichen Orbitale ψ_i entwickelt[4]

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K/2} C_{\mu i}\phi_i \qquad i = 1,\ 2, ...,\ K/2. \tag{3.34}$$

Setzt man diese Entwicklung in Gleichung (3.30) ein, so erhält man für die Entwicklungskoeffizienten $C_{\mu i}$ die Matrixgleichungen:

$$\sum_\nu F_{\mu\nu}C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu}C_{\nu i} \qquad i = 1,\ 2, ...,\ K/2 \tag{3.35}$$

mit

$$\begin{aligned}
S_{\mu\nu} &= \langle\phi_\mu|\phi_\nu\rangle = \int d\vec{r}_1\ \phi_\mu^*(\vec{r}_1)\phi_\nu(\vec{r}_1) && (3.36)\\
F_{\mu\nu} &= \langle\phi_\mu|\hat{f}|\phi_\nu\rangle = \int d\vec{r}_1\ \phi_\mu^*(\vec{r}_1)\hat{f}(\vec{r}_1)\phi_\nu(\vec{r}_1) \\
&= \langle\phi_\mu|\hat{h}|\phi_\nu\rangle && (3.37)\\
&\quad + \sum_{\lambda\sigma=1}^{K/2} \underbrace{2\sum_a^{n_e/2} C_{\lambda a}C_{\sigma a=1}^*}_{P_{\lambda\sigma}^{HF}} \ (\langle\phi_\mu\phi_\sigma|\frac{1}{r}|\phi_\nu\phi_\lambda\rangle - \frac{1}{2}\langle\phi_\mu\phi_\sigma|\frac{1}{r}|\phi_\lambda\phi_\nu\rangle)\\
\langle\phi_\mu\phi_\sigma|\frac{1}{r}|\phi_\nu\phi_\lambda\rangle &:= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\ \phi_\mu^*(\vec{r}_1)\phi_\sigma^*(\vec{r}_2)\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\phi_\nu(\vec{r}_1)\phi_\lambda(\vec{r}_2). && (3.38)
\end{aligned}$$

Hierin bezeichnet $S_{\mu\nu}$ die Elemente der positiv-definiten Überlappmatrix, durch die berücksichtigt wird, daß die atomaren Basisfunktionen zwar normiert und linear unabhängig sind, aber nicht unbedingt orthogonal zueinander sein müssen[5].
Aufgrund der Coulomb- und Austauschwechselwirkung hängen die Elemente $F_{\mu\nu}$ der Fockmatrix selbst von den Entwicklungskoeffizienten ab. Die Roothaan-Gleichungen (3.35) sind also nichtlinear und müssen iterativ gelöst werden.

[3]Der Computer kann nur mit einem endlichen Basissatz arbeiten.

[4]Die Darstellung molekularer Orbitale als Linearkombination atomarer Orbitale (LCAO-MO) ist die Grundlage für alle in dieser Arbeit genannten quantenchemischen Methoden.

[5]Die Basisfunktionen können beispielsweise um unterschiedliche Atomkerne zentriert sein und sich daher überlappen. Da die Überlappmatrix hermitesch ist, kann aber eine unitäre Transformation in eine orthogonale Basis durchgeführt werden, in der die Überlappmatrix zur Einheitsmatrix wird und deshalb lediglich eine gewöhnliche Matrixeigenwertgleichung

$$\sum_\nu F'_{\mu\nu}C'_{\nu i} = \epsilon_i \sum_\nu C'_{\nu i} \qquad i = 1,\ 2, ...,\ K/2 \tag{3.39}$$

zu lösen ist.

Üblicherweise drückt man die Ergebnisse der Hartree-Fock-Rechnungen über die Dichtematrix aus, wobei diese für den Hartree-Fock-Zustand Ψ_0 die Form

$$\rho^{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') = \sum_{a=1}^{n_e} \chi_a(\mathbf{x}_1)\chi_a^*(\mathbf{x}_1') \tag{3.40}$$

annimmt (vgl. (C.32)), da ja nur die n_e energetisch günstigsten molekularen Spinorbitale besetzt sind. Beim Übergang zu den räumlichen molekularen Orbitalen gilt im restricted-closed-shell-Fall (vgl. (C.47))

$$P^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = 2\sum_{a=1}^{n_e/2} \psi_a(\vec{r}_1)\psi_a^*(\vec{r}_1'), \tag{3.41}$$

so daß für die Entwicklung in die atomaren räumlichen Orbitale gilt: (3.34)

$$P^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = \sum_{\mu\nu=1}^{K/2} P_{\mu\nu}^{HF}\phi_\mu(\vec{r}_1)\phi_\nu^*(\vec{r}_1'). \tag{3.42}$$

Hierbei sind

$$P_{\mu\nu}^{HF} = 2\sum_{a=1}^{n_e/2} C_{\mu a}C_{\nu a}^* \tag{3.43}$$

die Elemente der diskreten Darstellung der Dichtematrix in der atomaren Basis, durch die die Entwicklungskoeffizienten in Gleichung (3.37) ersetzt werden können. Somit gestaltet sich die Hartree-Fock-Iteration wie folgt (vgl. [4], S. 145f):

1. In der gewählten atomaren Basis werden alle Integrale ($S_{\mu\nu}$, $\langle\phi_\mu|\hat{h}|\phi_\nu\rangle$, $\langle\phi_\mu\phi_\sigma|\frac{1}{r}|\phi_\nu\phi_\lambda\rangle$ und ggf. $o_{\mu\nu} = \langle\phi_\mu|\hat{o}(\vec{r})|\phi_\nu\rangle$) berechnet.

2. Geeignete Startwerte $P_{\mu\nu}^{HF}$ für die Dichtematrix werden vorgegeben.

3. Mit der Dichtematrix wird gemäß Gleichung (3.37) die Fockmatrix berechnet.

4. Die Roothaan-Gleichungen (3.35) werden für diese Fockmatrix gelöst. (Hierzu wird in der Regel in eine orthonormale Basis transformiert (siehe Fußnote 5).)

5. Danach wird mit den neu bestimmten Koeffizienten $C_{\mu\nu}$ die Dichtematrix (3.43) berechnet und erneut mit Schritt 3 begonnen, bis die Rechnung konvergiert ist, d.h. bis sich die Dichtematrix nicht mehr verändert.

6. Anschließend kann mit der Dichtematrix beispielsweise der Erwartungswert des Operators $\hat{o}$ durch die Spurbildung

   $$\sum_{\mu,\nu=1}^{K/2} o_{\mu\nu}P_{\nu\mu}^{HF}$$

   bestimmt werden.

Durch die Hartree-Fock-Rechnung sind die Koeffizienten $C_{\mu i}$ und somit die $K/2$ räumlichen Molekülorbitale (MO) bestimmt. Die Beschränkung auf $K/2$ Orbitale ist durch die begrenzte Speicher- und Rechenkapazität des Computers bedingt und führt zu einem Abschneidefehler (siehe Anhang A). Für $K \rightarrow \infty$ verschwindet der Abschneidefehler, und die Hartree-Fock-Energie $E(\Psi_0)$ erreicht den sogenannten Hartree-Fock-Grenzwert. Dieser bildet, da das Hartree-Fock-Verfahren auf dem Ritzschen Variationsprinzip beruht, eine obere Schranke für die exakte Grundzustandsenergie des Moleküls, die mit dem Hartree-Fock-Verfahren nicht unterschritten werden kann. Der Grund dafür liegt in der näherungsweisen Behandlung der Elektron-Elektron-Korrelationen als effektives mittleres Feld.
Es ist desweiteren bekannt, daß das Hartree-Fock-Verfahren zu qualitativ falschen Ergebnissen führen kann. Prominente Beispiele sind Rechnungen zum F_2 Molekül [6], die eine negative Bindungsernergie ergeben, und zum Dipolmoment von CO. Auf Grund der größeren Anzahl der Elektronen und der größeren Elektronegativität des Sauerstoffs sollte man eine starkes Dipolmoment des CO Moleküls mit negativen Vorzeichen beim Sauerstoffatom erwarten. Entsprechende Ergebnisse liefert auch das Hartree-Fock-Verfahren. Am Kohlenstoffatom ist aber das nicht an der Doppelbindung beteiltigte Elektronenpaar genau in die entgegengesetzte Richtung zur Bindung orientiert. Die dadurch am Kohlenstoffatom entstehende große Asymmetrie in der Ladungsverteilung führt zu einem weiteren großen Beitrag zum Dipolmoment von CO, der dem ersten Beitrag entgegensetzt ist. Diese gegenseitige Aufhebung zweier großer Beiträge führt in Wirklichkeit zu einem kleinen Dipolmoment mit dem negativen Pol beim Kohlenstoffatom. Selbst im Hartree-Fock-Grenzfall wird dieses Ergebnis durch das Hartree-Fock-Verfahren nicht korrekt reproduziert[7]. Durch die ordnungsgemäße Berücksichtigung von Korrelation in weiterführenden Verfahren ergibt sich jedoch das richtige Vorzeichen für das Dipolmoment[8]. Diese weiterführende Korrelationsrechnungen basieren überwiegend auf der Entwicklung (3.25), d.h. sie berücksichtigen weitere Slaterdeterminaten, die aus den $K/2$ räumlichen Hartree-Fock-Molekülorbitalen gebildet werden können. Daher ist es sinnvoll, im Anschluß an die Hartree-Fock-Rechnung alle Integrale (siehe Schritt 1) in die Basis der kanonischen Hartree-Fock-Orbitale zu transformieren.

3.2 CI-Verfahren

Die Energiedifferenz zwischen der exakten Grundzustandsenergie E_0 d.h. der exakten Lösung der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung eines Moleküls und der Hartree-Fock-Grenzenergie $E(\Psi_0)$ wird als Korrelationsenergie definiert

$$E_{korr} := E_0 - E(\Psi_0). \tag{3.44}$$

Sie beruht auf der Vernachlässigung der instantanen Korrelationen zwischen den sich bewegenden Elektronen in der Hartree-Fock-Näherung. Die Korrelationsenergie beschreibt also anschaulich den Anteil der dynamischen Wechselwirkungen an der Gesamtenergie. Für unterschiedliche elektronische Zustände eines Moleküls erweist sich jedoch der Hartree-Fock-Zustand oft als unzulänglicher Referenzpunkt, so daß in die obige Definition der Korrelationsenergie auch nichtdynamische Korrelationseffekte wie die Umordnung der Elektronen innerhalb der valenzartigen Orbitale teilweise besetzter Schalen eingehen. In solchen Fällen sollte anstelle des Hartree-Fock-Zustandes eine geeignete multikonfigurale Wellenfunktion, die neben dem Hartree-Fock-Zustand weiterere vom Molekül favorisierter Konfigurationen enthält, als Referenzzustand verwendet werden. Trotzdem ist eine klare Trennung zwischen dynamischen und nichtdynamischen Korrelationseffekten nicht möglich.
Größenordnungsmäßig macht die Korrelationsenergie nur einen kleinen Bruchteil der Grundzustandsenergie (bei Wasser z.B. etwa 0,5%) aus, doch sind die Energieunterschiede zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen oder Geometrien eines Moleküls häufig von vergleichbarer Größenordnung. Daher müssen dynamische Korrelationen unbedingt berücksichtigt werden, will man die zur Vorhersage chemischer Eigenschaften benötigte "chemische Genauigkeit" erzielen.
Die "Configuration-Interaction"-Methode (CI) ist konzeptionell das einfachste Verfahren, um dynamische Korrelationen zu berücksichtigen. Sie beruht wie das Hartree-Fock-Verfahren auf dem Ritzschen Variationsprinzip, diagonalisiert aber den exakten n_e-Elektronen-Hamilton-Operators (2.2) nicht nur für eine Slaterdeterminante $|\Psi_0\rangle$, sondern in einer Basis, die aus zusätzlichen Slaterdeterminaten der Entwicklung (3.25) gebildet wird

$$E_0 = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \tag{3.45}$$

Hierbei bleiben aber die in der Hartree-Fock-Rechnung bestimmtem Molekülorbitale unverändert, d.h. lediglich die Entwicklungskonstanten in der Entwicklung (3.25) werden variiert[6]. Jede Slaterdeterminante steht für eine andere elektronische Konfiguration des Moleküls, aus deren Wechselbeziehung sich die Eigenzustände als Linearkombinationen ergeben. Hieraus motiviert sich der Name "Configuration Interaction".
Das variationelle CI-Verfahren wird - wie beim Hartree-Fock-Verfahren - in eine Matrizen-Eigenwertgleichung umformuliert. Zur besseren Darstellung wird die Ent-

[6]In der Praxis werden bereits im Vorfeld der CI-Rechnungen per Linearkombination spin- und symmetrieadaptierte Konfigurationen gebildet (siehe [4], Abschnitt 2.5 oder [9], Abschnitt 4). Durch die Ausnutzung der Symmetrien bei der Berechnung elektronischer Zustände verringert sich die Länge der CI-Entwicklung und damit der Rechenaufwand, weil nur Konfigurationen entsprechender Symmetrie dazu beitragen können.

wicklung (3.25) nun in der symbolischen Form

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_S|S\rangle + c_D|D\rangle + c_T|T\rangle + c_Q|Q\rangle + \cdots \tag{3.46}$$

geschrieben, in der $|S\rangle$, $|D\rangle$, $|T\rangle$, $|Q\rangle$, ... für alle möglichen Einfach-, Zweifach-, Dreifach-, Vierfachanregungen usw. stehen. Dann gilt:

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{c} \tag{3.47}$$

mit

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_0 \\ c_S \\ c_D \\ c_T \\ c_Q \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{3.48}$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle & 0 & \langle\Psi_0|\hat{H}|D\rangle & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \langle S|\hat{H}|S\rangle & \langle S|\hat{H}|D\rangle & \langle S|\hat{H}|T\rangle & 0 & \cdots \\ \langle D|\hat{H}|\Psi_0\rangle & \langle D|\hat{H}|S\rangle & \langle D|\hat{H}|D\rangle & \langle D|\hat{H}|T\rangle & \langle D|\hat{H}|Q\rangle & \cdots \\ 0 & \langle T|\hat{H}|S\rangle & \langle T|\hat{H}|D\rangle & \langle T|\hat{H}|T\rangle & \langle T|\hat{H}|Q\rangle & \cdots \\ 0 & 0 & \langle Q|\hat{H}|D\rangle & \langle Q|\hat{H}|T\rangle & \langle Q|\hat{H}|Q\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} . \tag{3.49}$$

In der Matrix wurde bereits das Brillouin-Theorem (3.27) ausgenutzt. Außerdem sind alle Matrixelemente des Hamiltonoperators zwischen Slaterdeterminaten, die sich um mehr als zwei Spinorbitale unterscheiden, null. Das bedeutet, daß beispielsweise auch der Block

$$\langle D|\hat{H}|Q\rangle \leftrightarrow \langle\Psi_{ab}^{pq}|\hat{H}|\Psi_{cdef}^{stuv}\rangle \tag{3.50}$$

nur spärlich besetzt ist, da allein die Matrixelemente nicht null sind, bei denen die Indizes a und b in $\{c, d, e, f\}$ sowie p und q in $\{s, t, u, v\}$ enthalten sind.
Die Eigenwerte der Matrix $\mathbf{H}$ ergeben die CI-Energien, welche obere Schranken zu den entsprechenden exakten Eigenwerten des Hamilton-Operators $\hat{H}$ bilden. Ebenso sind durch den zugehörigen Eigenvektor die Entwicklungskoeffizinten c_0, c_S, $c_D, ...$ bestimmt (vgl. [9], S. 194).
Die maximale Anzahl der Slaterdeterminaten in der Entwicklung (3.25) ist durch die vorgegebene, begrenzte Anzahl der K molekularen Spinorbitale festgelegt und beträgt

$$\begin{pmatrix} K \\ n_e \end{pmatrix} . \tag{3.51}$$

Eine CI-Rechnung, die alle diese Determinanten berücksichtigt, wird als Full-CI (FCI) bezeichnet. Sie liefert in dem von dieser Basis aufgespannten Vielteilchen-Hilbertraum die exakte Lösung[7].

3.2.1 Singles-Doubles-CI

Oftmals decken bereits wenige der Determinanten 99% der Gesamtenergie ab. Dieses könnte zu der Hoffnung verleiten, daß nur wenige Hundert weitere Determianten benötigt werden, um chemische Genauigkeit zu erzielen. Das ist aber nicht der Fall! Tatsächlich konvergiert die Entwicklung so langsam, daß die Verwendung von bis zu Millionen Determinanten notwendig ist. Bereits für kleine Moleküle und nicht allzugroße Basissätze ist die Anzahl der Determinanten aber so groß, daß selbst die Speicherkapazität von Hochleistungsrechnern überschritten wird. Man muß daher einen Kompromiß eingehen, indem man versucht, die Bedeutung der einzelnen Konfigurationen für die CI-Energie abzuschätzen und nur die wesentlichen Konfigurationen zu berücksichtigen. Dabei kann ausgehend von einer hinreichenden Referenzfunktion Ψ_0 die Ordnung in der Rayleigh-Schrödinger-Störungsentwicklung (Entwicklungsparameter λ; intermediäre Normierung $\langle\Psi_0|\Phi_0\rangle = 1 \Rightarrow c_0 = 1$)

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle \;=\; & |\Psi_0\rangle \;+\; (c_S^{(1)}\lambda + c_S^{(2)}\lambda^2 + \cdots)|S\rangle \\ & +(c_D^{(1)}\lambda + c_D^{(2)}\lambda^2 + \cdots)|D\rangle + (c_T^{(1)}\lambda + c_T^{(2)}\lambda^2 + \cdots)|T\rangle \;+\cdots, \end{aligned} \tag{3.52}$$

in der die einzelnen Konfigurationen erstmals als Korrektur auftreten, als Orientierung bei der Auswahl der wichtigen Konfigurationen dienen. In approximativen CI-Rechnungen werden dann alle Konfigurationen vernachlässigt, die erst ab einer bestimmten Ordnung zur Korrelationsenergie beitragen.

Wird der restricted-closed-shell-Hartree-Fock-Zustand als Referenz gewählt[8], so tragen aufgrund des Brillouin-Theorems nur Doppelanregungen in der 1. Ordnung bei[9]:

$$c_S^{(1)} = 0 \tag{3.53}$$

$$c_D^{(1)} = \frac{\langle D|\hat{H} - \hat{H}_0|\Psi_0\rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_D} \tag{3.54}$$

$$c_T^{(1)} = 0 \tag{3.55}$$

$$c_Q^{(1)} = 0 \tag{3.56}$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

[7]Der verbleibende Fehler beruht auf dem endlichen Basissatz (Abschneidefehler etc.), d.h. im Grenzfall $K \to \infty$ würden die FCI-Energien sogar in die exakten Energieeigenwerte des Hamilton-Operators $\hat{H}$ übergehen.

[8]Die Elektronendichte des Hartree-Fock-Zustandes macht in der Regel 80 bis 90% der Elektronendichte einer Korrelationsrechnung aus.

[9]Die Koeffizienten ergeben sich aus den Gleichungen (4.29) und (4.37) durch $c_X^{(n)} = \langle X|\Phi_0^{(n)}\rangle$.

In der 2. Ordnung gehen hingegen zusätzlich Einfach-, Dreifach- und Vierfachanregungen ein[10]:

$$c_S^{(2)} = \frac{\langle S|\hat{H}-\hat{H}_0|D\rangle\langle D|\hat{H}-\hat{H}_0|\Psi_0\rangle}{(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_S)(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_D)} \tag{3.57}$$

$$c_D^{(2)} = \frac{\langle D|\hat{H}-\hat{H}_0|\tilde{D}\rangle\langle \tilde{D}|\hat{H}-\hat{H}_0|\Psi_0\rangle}{(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_D)(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_{\tilde{D}})} - \mathcal{E}^{(1)}\frac{\langle D|\hat{H}-\hat{H}_0|\Psi_0\rangle}{(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_D)^2} \tag{3.58}$$

$$c_T^{(2)} = \frac{\langle T|\hat{H}-\hat{H}_0|D\rangle\langle D|\hat{H}-\hat{H}_0|\Psi_0\rangle}{(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_T)(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_D)} \tag{3.59}$$

$$c_Q^{(2)} = \frac{\langle Q|\hat{H}-\hat{H}_0|D\rangle\langle D|\hat{H}-\hat{H}_0|\Psi_0\rangle}{(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_Q)(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_D)}. \tag{3.60}$$

Die Korrelationsenergie bis zur 3. Ordnung $E_{korr} = \mathcal{E}^{(1)} + \mathcal{E}^{(2)} + \mathcal{E}^{(3)}$ ist allein durch die Doppelanregungen bestimmt (vgl. Gl. (4.39)-(4.41)):

$$\mathcal{E}^{(1)} = \langle\Psi_0|\hat{H}-\hat{H}_0|\Psi_0\rangle \tag{3.61}$$

$$\mathcal{E}^{(2)} = \frac{\langle\Psi_0|\hat{H}-\hat{H}_0|D\rangle\langle D|\hat{H}-\hat{H}_0|\Psi_0\rangle}{\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_D} \tag{3.62}$$

$$\mathcal{E}^{(3)} = \frac{\langle\Psi_0|\hat{H}-\hat{H}_0|D\rangle\langle D|\hat{H}-\hat{H}_0|\tilde{D}\rangle\langle\tilde{D}|\hat{H}-\hat{H}_0|\Psi_0\rangle}{(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_D)(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_{\tilde{D}})} \tag{3.63}$$

$$-\mathcal{E}^{(1)}\frac{\langle\Psi_0|\hat{H}-\hat{H}_0|D\rangle\langle D|\hat{H}-\hat{H}_0|\Psi_0\rangle}{(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}_D)^2}. \tag{3.64}$$

Alle übrigen Blöcke der Matrix (3.49) treten erst in höheren Ordnungen auf und können nach der Ordnung, in der sie erstmals auftreten, klassifiziert werden. Da die Anzahl der n-fach angeregten Determinaten exponentiell mit

$$\begin{pmatrix} n_e \\ n \end{pmatrix}\begin{pmatrix} K-n_e \\ n \end{pmatrix} \approx (Kn_e)^n \tag{3.65}$$

anwächst, berücksichtigt das am häufigsten verwendete approximative CI-Verfahren nur Einfach- und Zweifachanregungen und wird deshalb als "Singles-Doubles-CI" (SDCI) bezeichnet. Die dominierende Bedeutung der Doppelanregungen in der CI-Entwicklung ist aus den obigen Ausführungen klar. Einfachanregegungen sind dagegen für die CI-Energie von geringerer Bedeutung, werden aber in der Regel mitberücksichtigt, weil sie wegen ihrer geringen Anzahl kaum ins Gewicht fallen.

[10] Da $|D\rangle$ symbolisch für alle möglichen Doppelanregungen steht, beinhaltet der Projektionsoperator $|D\rangle\langle D|$ die Summe über alle Doppelanregungen. Die Notation $\langle D|\hat{O}|\tilde{D}\rangle$ soll verdeutlichen, daß auch die Nebendiagonalelemente existieren.

Die aus approximativen CI-Verfahren gewonnenen Wellenfunktionen entsprechen jedoch keiner systematischen Störungsentwicklung. So vernachlässigt zum Beispiel die SDCI-Wellenfunktion

$$|\Phi^{SDCI}\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_S|S\rangle + c_D|D\rangle \tag{3.66}$$

einige Koeffizienten 2. Ordnung (nämlich $c_T^{(2)}$ und $c_Q^{(2)}$), berücksichtigt aber andererseits Koeffizienten höherer Ordnung (z.B. $c_S^{(3)}$ und $c_S^{(3)}$). Deshalb lassen energieoptimierende, variationelle Verfahren - wie die SDCI - keine Vorhersagen über die Qualtität der ermittelten Wellenfunktion und den damit verknüpften Elektron-Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zu. Diese kann jedoch durch die Berechnung von Ein-Elektron-Operator-Erwartungswerten wie den Multipolmomenten geprüft werden. Es zeigt sich, daß dabei Einfachanregungen von vergleichbarer Bedeutung wie die Doppelanregungen sind. Für den Erwartungswert eines Operators $\hat{O}$ gilt nämlich, wenn man die Entwicklung (3.46) einsetzt (siehe Fußnote 10):

$$\begin{aligned}\langle\Phi_0|\hat{O}|\Phi_0\rangle \;=\; & \Big[c_0^2\,\langle\Psi_0|\hat{O}|\Psi_0\rangle + 2Re\{c_0 c_S\langle\Psi_0|\hat{O}|S\rangle\} + c_S c_{\tilde{S}}\langle S|\hat{O}|\tilde{S}\rangle \\ & +2Re\{c_0 c_D\langle\Psi_0|\hat{O}|D\rangle\} + c_D c_{\tilde{D}}\langle D|\hat{O}|\tilde{D}\rangle + \cdots\Big]/(c_0^2 + c_S^2 + c_D^2 + \cdots).\end{aligned} \tag{3.67}$$

Im restricted-closed-shell-Fall sind $\langle\Psi_0|\hat{O}|D\rangle$ die einzigen Terme mit Koeffizienten 1. Ordnung (vgl. (3.53)-(3.56)), die aber für Ein-Elektron-Operatoren verschwinden. Die Terme der Einfachanregungen $2Re\{c_0 c_S\langle\Psi_0|\hat{O}|S\rangle\}$ und die Terme der Doppelanregungen $c_D c_{\tilde{D}}\langle D|\hat{O}|\tilde{D}\rangle$ sind von gleicher, nämlich 2. Ordnung. Obwohl die Koeffizienten der Einfachanregungen typischerweise viel kleiner als die Quadrate der Koeffizienten der Doppelanregungen sind, müssen sie berücksichtigt werden, um gute Resultate für Multipolmomente zu erzielen.

3.2.2 Multi-Reference-CI

Prinzipiell können CI-Verfahren auch in solchen Fällen verwendet werden, in denen der Hartree-Fock-Zustand keine gute Näherung 0. Ordnung darstellt. Allerdings konvergiert dann die CI-Entwicklung schlechter, so daß höhere Anregungszustände - in Bezug auf den Referenzzustand - berücksichtigt werden müssen. So ist bei der Dissoziation eines Moleküls der molekulare Grundzustand kein guter Bezugspunkt für die Beschreibung der getrennten Einzelatome. Ähnliche Probleme ergeben sich auch, wenn z.B. für den Grundzustand eines Moleküls mehrere mögliche geometrische Anordnungen der Atome miteinander konkurrieren. Die Einfach- und Doppelanregungen bezüglich eines Referenzzustandes beinhalten dann möglicherweise wichtige Konfigurationen nicht. Nimmt man deshalb höhere Anregungen hinzu, so steigt aber der Rechenaufwand des Verfahrens erheblich an (vgl. (3.65)). Abhilfe schafft hier die

gleichzeitige Verwendung mehrerer Referenzzustände, die zusammen den Referenzraum bilden. In der sogenannten “Singles-Doubles-Multi-Reference-CI” (SD-MRCI) werden nur alle Einfach- und Zweifachanregungen bezüglich des Referenzraumes gebildet[11]. Dadurch nimmt der Rechenaufwand gegenüber der SDCI nicht wesentlich zu.
Für die SDCI kann der Rechenaufwand wie folgt abgeschätzt werden: Der Hauptaufwand entfällt auf die Berechnung der Matrixelemente $\langle D|\hat{H}|\tilde{D}\rangle$ zwischen Doppelanregungen. Es gibt ca. $(Kn_e)^2$ Doppelanregegungen (vgl. Gl. (3.65)). Durch den Hamilton-Operator werden maximal zwei Elektronen in ein anderes der K Orbitale gebracht, d.h. es gibt pro Doppelanregung etwa $(K)^2$ zu berechnende Matrixelemente. Der Gesamtaufwand skaliert also ungefähr mit

$$\text{SDCI} \propto n_e^2 K^4. \tag{3.68}$$

Bei der SD-MRCI muß dieser Faktor lediglich mit der vergleichsweise geringen Anzahl der Referenzkonfigurationen N_{ref} multipliziert werden:

$$\text{SD-MRCI} \propto N_{ref}\ n_e^2 K^4. \tag{3.69}$$

Die Festlegung der Referenzkonfigurationen erfolgt in dieser Arbeit aufgrund der SCF-Rechnung, indem neben den besetzten Orbitalen auch die unbesetzten Orbitale der Valenzschale mit in den Referenzraum einbezogen werden. Würde man jedoch sämtliche Kombinationen dieser Orbitale als Referenzkonfigurationen verwenden, so würde der Referenzraum schnell zu groß. Deshalb wird außerdem zwischen eingefrorenen, inaktiven und aktiven Orbitalen unterschieden. Die eingefrorenen und inaktiven Orbitale bleiben in jeder Referenzkonfiguration erhalten, d.h. es werden lediglich die aktiven Orbitale zur Generierung der Referenzkonfigurationen permutiert. Zusätzlich werden aus den eingefrorenen Orbitalen (im Gegensatz zu den inaktiven und aktiven Orbitalen) keine Anregungen in der SD-MRCI-Rechnung zugelassen. Eingefrorenen Orbitale sind daher typischerweise die 1S-Orbitale, wogegen die inaktiven Orbitale sich aus den 2S-Orbitale und je nach Molekül auch den 2P-Orbitalen zusammensetzen. Daneben ist es üblich, alle Orbitale, die mindestens in einer Referenzkonfiguration enthalten sind, insgesamt als interne Orbitale zu bezeichnen. Die übrigen Orbitale nennt man externe Orbitale.

3.2.3 Internal-Contracted-SD-MRCI

Als alternative Methode für große Referenzräume wird von Werner und Knowles [10] eine intern kontrahierte SD-MRCI vorgeschlagen, die eine ähnliche Genauigkeit wie die unkontrahierte SD-MRCI erreichen soll. Die Methode besteht darin, daß

[11] Häufig wird die Abkürzung MRCI synonym für die SD-MRCI verwendet.

zunächst für einen vollständigen Referenzraum (Complete Active Space) durch eine Korrelationsrechnung eine Referenzfunktion

$$|\Psi^{CAS}\rangle = \sum_i c_i^{CAS} |\Psi_i\rangle \tag{3.70}$$

bestimmt wird. Die dabei bestimmten Koeffizienten der einzelnen Referenzkonfigurationen bleiben als Kontraktionkoeffizienten für die Doppelanregungen bestehen. Das wird dadurch erreicht, daß in der weiteren Rechnung der Paarerzeugungsoperator nur auf die CAS-Referenzfunktion als Ganzes angewandt wird

$$|\Psi_{ab}^{st}\rangle^{kontrahiert} = \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_b \; |\Psi^{CAS}\rangle, \tag{3.71}$$

wobei a, b interne und s, t externe Orbitale bezeichnen. Die Einfachanregungen $|\Psi_{a_i}^s\rangle$ bezüglich der einzelnen internen Referenzkonfigurationen $|\Psi_i\rangle$ werden allerdings - wie die internen Referenzkonfigurationen - unkontrahiert behandelt, um Orthogonalisierungsprobleme zu vermeiden. Dementsprechend lautet die intern kontrahierte SD-MRCI-Entwicklung:

$$|\Phi^{IC-SD-MRCI}\rangle = \sum_i c_i |\Psi_i\rangle + \sum_i \sum_{a_i,s} c_{a_i}^s |\Psi_{a_i}^s\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ s<t}} c_{ab}^{st} |\Psi_{ab}^{st}\rangle^{kontrahiert}. \tag{3.72}$$

Das Verfahren sollte daher ähnlich wie die SDCI (3.68) skalieren.

3.2.4 Extensivität

Gegenüber der SCF und FCI haben alle abgeschnittenen CI-Verfahren einen gravierenden Nachteil, was das Skalierungsverhalten der Korrelationsenergie mit der Systemgröße betrifft. So sollte mit zunehmender Teilchenzahl die Energie eines Vielteilchensystems (auch bei Wechselwirkung) proportional zur Teilchenzahl anwachsen. Das ist jedoch nicht der Fall, wie am Beispiel der SDCI verdeutlicht werden soll. Zerlegt man ein Molekül gedanklich in zwei nichtwechselwirkende Teile, so lauten die SDCI-Wellenfunktionen für die einzelnen Teile

$$|\Phi_{SDCI}^1\rangle = c_0^1 |\Psi_0^1\rangle + c_S^1 |S^1\rangle + c_D^1 |D^1\rangle \tag{3.73}$$

$$|\Phi_{SDCI}^2\rangle = c_0^2 |\Psi_0^2\rangle + c_S^2 |S^2\rangle + c_D^2 |D^2\rangle \tag{3.74}$$

Der Hilbert-Raum des Gesamtmoleküls ergibt sich dann als direktes Produkt der Teilhilberträume und die Gesamtwellenfunktion dementsprechend als äußeres Produkt der Teilwellenfunktionen:

$$\begin{aligned} |\Phi^{1+2}\rangle = \; & c_0^1 c_0^2 \; |\Psi_0^1\rangle |\Psi_0^2\rangle + c_0^1 c_S^2 \; |\Psi_0^1\rangle |S^2\rangle + c_S^1 c_0^2 \; |S^1\rangle |\Psi^2\rangle \\ & + c_0^1 c_D^2 \; |\Psi_0^1\rangle |D^2\rangle + c_D^1 c_0^2 \; |D^1\rangle |\Psi^2\rangle + c_S^1 c_S^1 \; |S^1\rangle |S^2\rangle \\ & + c_S^1 c_D^2 \; |S^1\rangle |D^2\rangle + c_D^1 c_S^1 \; |D^1\rangle |S^2\rangle + c_D^1 c_D^1 \; |D^1\rangle |D^2\rangle. \end{aligned} \tag{3.75}$$

In einer SDCI-Wellenfunktion des Gesamtmoleküls würden die letzten drei Terme jedoch nicht auftreten. Diese geringere variationelle Freiheit schlägt sich in einer betragsmäßig kleineren Korrelationsenergie nieder:

$$|E_{korr}^{1+2}(SDCI)| < |E_{korr}^{1}(SDCI)| + |E_{korr}^{2}(SDCI)|. \tag{3.76}$$

Anders als erwartet verschwindet daher im Grenzfall großer Teilchenzahlen n_e die Korrelationsenergie pro Teilchen

$$\lim_{n_e \to \infty} \frac{E_{korr}^{n_e}(SDCI)}{n_e} = 0. \tag{3.77}$$

Diese Nichtextensivität in der Korrelationsnergie gilt generell für alle abgeschnittenen CI-Verfahren, also auch für die SD-MRCI. Es gibt zahlreiche Versuche, diesen Mangel durch approximative Extensivitätskorrekturen zu verringern. Die einfachste und noch heute am häufigsten verwendete Methode wurde von Davidson vorgeschlagen [11] (siehe auch [4], S. 267). Weitere Methoden findet man in der Übersicht von Szalay [12].

3.2.5 Die Dichtematrix und natürliche Orbitale

Die Dichtematrix einer CI-Rechnung berechnet sich gemäß (2.8):

$$\rho^{CI}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') = \sum_{ij} \chi_i(\mathbf{x}_1) \rho_{ij}^{CI} \chi_j^*(\mathbf{x}_1'), \tag{3.78}$$

wobei $\chi_i(\mathbf{x}_1)$ und $\chi_j^*(\mathbf{x}_1')$ für die kanonischen Hartree-Fock-Spinorbitale aus der SCF-Rechnung stehen. Ihre diskrete Darstellung

$$\rho_{ij}^{CI} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_1' \; \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \rho^{CI}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') \chi_j(\mathbf{x}_1') \tag{3.79}$$

ist in dieser Basis nicht diagonal. Da ρ hermitesch ist, kann mittels einer unitären Transformationsmatrix U jedoch ein Basiswechsel in eine andere orthonormale Basis $\{\eta_i\}$ durchgeführt werden, in der die Dichtematrix diagonal ist. (siehe Anhang, Gl. (C.34)-(C.36)):

$$\rho^{CI}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') = \sum_{k} n_k^{CI} \; \eta_k(\mathbf{x}_1) \eta_k^*(\mathbf{x}_1'). \tag{3.80}$$

Die solchermaßen bestimmten Spinorbitale $\{\eta_i\}$ wurden von Löwdin [3] eingeführt und werden als *natürliche Orbitale* (NO) bezeichnet[12]. n_k gibt dabei die Besetzungzahl der natürlichen Orbitale in der CI-Wellenfunktion an.

[12]Die kanonischen Hartree-Fock-Orbitale, in denen die Hartree-Fock-Dichtematrix (3.40) Diagonalgestalt annimmt, sind also die *natürlichen Orbitale* der SCF-Rechnung.

Der Vorteil von natürlichen Orbitalen besteht darin, daß die Konvergenz der CI-Entwicklung durch den Übergang zu natürlichen Orbitalen verbessert wird, weil in dieser Basis die Nebendiagonalelemente in der Matrixdarstellung des Hamilton-Operators nahezu verschwinden bzw. "schwächer" werden. Zur Energie tragen dann nur die Konfigurationen wesentlich bei, die aus natürlichen Spinorbitalen mit großer Besetzungszahl gebildet werden. Alle natürlichen Spinorbitale mit verschwindend kleiner Besetzungszahl können dagegen in der CI-Entwicklung vernachlässigt werden, ohne die Genauigkeit wesentlich zu beeinflussen. Es werden deshalb weniger Konfigurationen als in jeder anderen orthonormalen Basis benötigt, um dieselbe Genauigkeit in der Energie zu erzielen. Die Besetzungszahl ist dabei ein gutes Auswahlkriterium für die Wichtigkeit der einzelnen Orbitale in der CI-Entwicklung.
Natürliche Orbitale können eigentlich erst a posteriori bestimmt werden, wenn die CI-Wellenfunktion bzw. die Dichtematrix bereits bekannt sind. Es zeigt sich aber, daß die Diagonalisierung der approximativen Dichtematrix in jedem CI-Schritt ebenfalls zu einer erheblichen Verbesserung der CI-Entwicklung führt [13], [14]. Dementsprechend schlagen Bender und Davidson eine Iterative-Natural-Orbital-Methode (INO) [15] vor, in der nach jedem CI-Schritt neue natürliche Orbitale generiert werden, die als neue Orbitale für den nächsten Iterationszyklus verwendet werden, bis Selbstkonsistenz erreicht ist.
In dieser Arbeit werden natürliche Orbitale nicht iterativ erzeugt. Vielmehr wird zunächst eine SD-MRCI in den kanonischen Hartree-Fock-Orbitalen durchgeführt, mit deren Dichtematrix im Anschluß natürliche Orbitale gebildet werden. Für alle weiteren Korrelationsrechnungen bleiben diese natürlichen Orbitale dann unverändert.

3.3 Multi-Configuration-SCF

Die Multi-Configuration-SCF ist in gewisser Weise ein Kombination des Hartree-Fock-Verfahrens mit der CI-Entwicklung. Im HF-Verfahren wird jeder Zustand des Moleküls durch eine einzige Slaterdeterminate beschrieben, deren Orbitale variationell bezüglich der Energie optimiert werden. Dabei werden allerdings Korrelationseffekte der Elektronen nur bedingt berücksichtigt. Diese erfordern die gleichzeitige Verwendung mehrerer Konfigurationen wie in der CI-Entwicklung. Im CI-Verfahren bleiben die Konfigurationen unverändert und es wird lediglich eine energetisch optimale Mischung dieser Konfigurationen bestimmt. Die aus den kanonischen Hartree-Fock-Orbitalen gebildeten Konfigurationen sind aber nicht die beste Wahl für das CI-Verfahren. Stattdessen sollten die Konfigurationen beispielsweise aus den entsprechenden natürlichen Orbitalen generiert werden.
Die Grundidee der MCSCF besteht nun darin, die optimalen Orbitale zu finden, um die physikalischen und chemischen Eigenschaften durch eine Wellenfunktion mit

wenigen Konfigurationen darstellen zu können. Das Kriterium, um diese Orbitale zu erzeugen, ist natürlich die Minimalisierung der Energie. Dementsprechend lautet die MCSCF-Wellenfunktion

$$|\Phi^{MCSCF}\rangle = \sum_I C_I |\Psi_I\rangle, \tag{3.81}$$

wobei sowohl die Entwicklungkoeffizienten C_I als auch die orthonormalen Orbitale χ_i der einzelnen Konfigurationen $|\Psi_I\rangle = |\chi_i \chi_j \cdots \chi_k\rangle$ variiert werden[13]. Dabei muß als Nebenbedingung die Orthonormalität der Orbitale $i, j \in |\Phi^{MCSCF}\rangle$ gewährleistet sein. Dies führt (vgl. (3.4)) zu dem Funktional

$$\mathcal{L}[\{\chi_i\}] = \langle \Phi^{MCSCF}[\{\chi_i\}]|\hat{H}|\Phi^{MCSCF}[\{\chi_i\}]\rangle - \sum_{i,j} \epsilon_{ji}(\langle \chi_i|\chi_j\rangle - \delta_{ij}), \tag{3.82}$$

dessen Nullstellen der Funktionalableitung durch

$$\sum_j \hat{f}_{ji}(\mathbf{x}_1)|\chi_j(\mathbf{x}_1)\rangle = \sum_j \epsilon_{ji}|\chi_j(\mathbf{x}_1)\rangle \qquad \forall i \in |\Phi^{MCSCF}\rangle \tag{3.83}$$

mit

$$\hat{f}_{ji}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1)\rho_{ji} + \sum_{kl} \pi_{jk,il} \hat{V}_{lk}(\mathbf{x}_1) \qquad i, j, k, l \in |\Phi^{MCSCF}\rangle \tag{3.84}$$

$$\hat{h}(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \tag{3.85}$$

$$\hat{V}_{kl}(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}_2 \; \chi_k^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_l(\mathbf{x}_2) \tag{3.86}$$

gegeben sind ([16] S. 257). Die Einteilchen- und Zweiteilchen-Dichtematrizen des MCSCF-Zustandes (siehe Anhang C.3) in Gleichung (3.84) beinhalten dabei die Entwicklungskoeffizienten C_I (vgl. Gl. (C.20) und (C.21))

$$\rho_{ij} = \sum_{\kappa\lambda} C_\kappa C_\lambda \rho_{ij}^{\kappa\lambda} \tag{3.87}$$

$$\pi_{ij,kl} = \sum_{\kappa\lambda} C_\kappa C_\lambda \pi_{ij,kl}^{\kappa\lambda}. \tag{3.88}$$

Gleichung (3.83) entspricht Gleichung (3.6) der HF-Methode, jedoch ist der einfache Fock-Operator (3.7) nun durch eine ganze Familie fock-artiger Operatoren ersetzt worden. Natürlich entsteht auch hierdurch ein Selbstkonsistenzproblem, weil die Operatoren selbst von den gesuchten Orbitalen abhängen. Wählt man die Orbitale

[13] Das in Abschnitt 3.1 dargestellte HF-Verfahren ist offensichtlich ein Spezialfall der MCSCF für ein restricted-closed-shell-System mit nur einer Determinante in der Entwicklung.

so, daß ρ diagonal ist (natürliche Orbitale), dann ist es manchmal möglich, die Terme auf der linken Seite von (3.83) zu entkoppeln. Es bleibt jedoch für jedes Orbital χ_i eine Gleichung mit einem unterschiedlichen fock-artigen Operator $\hat{f}_{ii}$. Auch ist es nicht möglich, die hermitesche Matrix ϵ gleichzeitig mit zu diagonalisieren und damit die rechte Seite von (3.83) ebenfalls zu entkoppeln, weil ϵ und ρ in der Regel nicht kommutieren. Anders als in der HF-Methode (vgl. (3.13)) kann daher keine kanonische Form angegeben werden.
Zudem beziehen sich die in (3.84) verwendeten Indizes i, j, k, l ausschließlich auf Orbitale, die in der Entwicklung (3.81) enthalten sind. Andernfalls verschwinden auf Grund der Definition der Dichtematrizen die Matrixelemente ρ_{ji} und $\pi_{jk,il}$, so daß für die virtuellen Orbitale kein fock-artiger Operator (3.84) definiert ist. Der Satz der virtuellen Orbitale ist also nicht wie in der HF-Methode automatisch mitbestimmt.
Die Lösung der MCSCF-Gleichungen für Moleküle erfolgt üblicherweise nach Roothaan [5] in algebraischer Form durch die Darstellung der Molekülorbitale als Linearkombination (räumlicher) atomarer Orbitale (LCAO). Zahlreiche Verfahren zur Lösung dieser Gleichungen wurden vorgeschlagen [17], [18], die teilweise der Iterative-Natural-Orbital-Methode (INO) von Bender und Davidson [15] gleichen.
Hier soll das von Roos, Siegbahn et al. in der CASSCF [19] verwendete Super-CI-Verfahren näher ausgeführt werden. Es beruht auf dem Brillouin-Levy-Berthier-Theorem (BLB) [20], das eine Verallgemeinerung des Brillouin-Theorems für multikonfigurale Wellenfunktionen ist. In zweiter Quantisierung lautet es

$$\langle\Phi_0^{MCSCF}|\hat{H}(\hat{a}_{i\sigma}^\dagger\hat{a}_{j\sigma} - \hat{a}_{j\sigma}^\dagger\hat{a}_{i\sigma})|\Phi_0^{MCSCF}\rangle = 0, \tag{3.89}$$

wobei $|\Phi_0^{MCSCF}\rangle$ die Grundzustandswellenfunktion der MCSCF sei und σ die zwei Spinrichtungen indiziert. Bezüglich des multikonfiguralen MCSCF-Grundzustandes sind Einfachanregungen nämlich definiert durch:

$$|\Phi_j^i\rangle = (\hat{a}_{i\sigma}^\dagger\hat{a}_{j\sigma} - \hat{a}_{j\sigma}^\dagger\hat{a}_{i\sigma})|\Phi_0^{MCSCF}\rangle. \tag{3.90}$$

Genauso wie das Brillouin-Theorem eine alternative Formulierung der Selbstkonsistenzbedingung der HF-Methode ist, stellt das BLB-Theorem ein alternatives Kriterium für die Selbstkonsistenz der MCSCF dar. Um dieses zu erfüllen, wird ausgehend von einer näherungsweisen Lösung $|\tilde{\Phi}_0^{MCSCF}\rangle$ ein Super-CI-Problem, d.h. das Eigenwertproblem in der Basis bestehend aus $|\tilde{\Phi}_0^{MCSCF}\rangle$ und allen diesbezüglichen Einfachanregungen $|\tilde{\Phi}_j^i\rangle$, mit den üblichen Methoden gelöst. Die Super-CI-Wellenfunktion

$$|\tilde{\Phi}^{SCI}\rangle = |\tilde{\Phi}_0^{MCSCF}\rangle + \sum_{j<i} C_j^i|\tilde{\Phi}_j^i\rangle \tag{3.91}$$

erfüllt näherungsweise die BLB-Bedingung, setzt sich aber aus mehr Konfigurationen als die ursprüngliche Wellenfunktion $|\tilde{\Phi}_0^{MCSCF}\rangle$ zusammen. Das bedeutet auch, daß die Anzahl der in $|\tilde{\Phi}^{SCI}\rangle$ berücksichtigten Orbitale größer als die Anzahl der

besetzten Orbitale in $|\tilde{\Phi}_0^{MCSCF}\rangle$ ist. Die verbesserte MCSCF-Wellenfunktion kann nun in der Weise bestimmt werden, daß man die natürlichen Orbitale der Super-CI ermittelt, dann die n_e Orbitale mit der höchsten Besetzungszahl auswählt und daraus die entsprechenden Konfigurationen für $|\tilde{\Phi}_0^{MCSCF}\rangle$ bildet. Dieses Vorgehen garantiert maximalen Überlapp zwischen der Super-CI- und der verbesserten MCSCF-Wellenfunktion. Mit der jeweils neuen MCSCF-Wellenfunktion wird solange ein weiterer Super-CI-Schritt gestartet, bis sie schließlich der BLB-Bedingung genügt.
Die mit der MCSCF ermittelten Zustände verbessern nicht nur die Energie, sondern erlauben die Diskussion physikalischer und chemischer Prozesse, die mit Veränderungen der Wellenfunktion verknüpft sind, mittels molekularer Orbitale und ihrer Besetzungszahlen. Dabei hat sich die MCSCF insbesondere für die Berechnung von Wechselwirkungspotentialen und von akkuraten Wellenfunktionen, die auf Grund der multikonfiguralen Darstellung bereits nichtdynamische Korrelationseffekte weitgehend beinhalten, als recht effektiv erwiesen.

3.3.1 Complete-Active-Space-SCF

Hat man K Orbitale, so können daraus $\begin{pmatrix} K \\ n_e \end{pmatrix}$ n_e-Elektronen-Konfigurationen gebildet werden. Diese sind jedoch nicht alle von gleicher Wichtigkeit, so daß man sich bei der MCSCF-Wellenfunktion auf eine geeignete Auswahl an Konfigurationen beschränken könnte. In der oben beschriebenen Reduktion der Super-CI-Wellenfunktion auf die MCSCF-Wellenfunktion gibt es aber keine eineindeutige Zuordnung der Super-CI-Orbitale zu den Orbitalen der ursprünglichen MCSCF-Wellenfunktion. Dadurch ist auch nicht klar, welche der Konfigurationen, die aus den n_e natürlichen Super-CI-Orbitale mit der höchsten Besetzungszahl gebildet werden können, in der MCSCF-Wellenfunktion berücksichtigt werden müssen. Um diese Probleme zu umgehen, verwenden Roos et al. [19] eine Complete-Active-Space-Wellenfunktion (CAS). Dabei unterscheiden sie zwischen einem *primären* und einem *sekundären Orbitalraum*.
Der primäre Raum besteht aus allen Orbitalen, die verwendet werden, um die Konfigurationen der CAS-Wellenfunktion zu bilden. Er wird zusätzlich in einen *inaktiven* Unterraum Ii und einen *aktiven* Unterraum Ia unterteilt. Inaktive Orbitale sind diejenigen, die in allen Konfigurationen der CAS-Wellenfunktion stets doppelt besetzt sind. Nur mit den aktiven Orbitalen wird dagegen ein kompletter Raum aufgespannt, d.h. es werden damit alle möglichen Kombinationen gebildet, die zusammen mit den inaktiven Orbitalen hinsichtlich ihres Spins und ihrer Besetzungszahl konsistent mit der CAS-Wellenfunktion sind. Die Unterscheidung zwischen inaktiven und aktiven Orbitalen reduziert die Zahl der Konfigurationen deutlich.
Wenn K_{Ii} die Anzahl der inaktiven und K_{Ia} die Anzahl der aktiven Orbitale ist, so erfolgt die Auswahl der natürlichen Super-CI-Orbitale für den primären CAS-

Raum der nächsten Iteration nun einfach in der Form, daß die K_{Ii} Orbitale mit der höchsten Besetzungszahl (≈ 2) als inaktive Orbitale und die nächsten K_{IA} als aktive Orbitale verwendet werden. Eine konkrete Zuordnung der Orbitale ist bei der CAS-Wellenfunktion jedoch nicht erforderlich. Ebenso wird mit der CAS-Wellenfunktion die schwierige Auswahl der dominierenden Konfigurationen in der MCSCF-Wellenfunktion vermieden und das einzige Problem besteht in der richtigen Wahl der aktiven Orbitale.

Ein weiterer Vorteil der CAS-Formulierung besteht darin, daß bei der unitären Rotation der inaktiven und aktiven Orbitale nach jedem Super-CI-Schritt die Energie unverändert bleibt.

Die Orbitale des sekundären Raumes spielen keine Rolle in der resultierenden, orbital-optimierten CAS-Wellenfunktion. Sie werden aber in den einfach-angeregten Konfigurationen der Super-CI zur Optimierung des primären Raumes benötigt[14]. Dabei müssen alle Matrixelemente zwischen Konfigurationen berechnet werden, die in Bezug auf die in der CAS-Wellenfunktion enthaltenen Konfigurationen einfach angeregt sind. Die Anzahl dieser Einfach-Anregungen wächst aber enorm, wenn zuviele Konfigurationen in der CAS-Wellenfunktion enthalten sind. Für die praktische Anwendung bedeutet das, daß nur CAS-Wellenfunktionen mit einer kleinen Anzahl aktiver Orbitale benutzt werden können. Daher ist es nicht möglich, dynamische Korrelationen in der CASSCF-Wellenfunktion ausreichend zu berücksichtigen. CASSCF-Wellenfunktionen sollten aber nicht dynamische Korrelationen weitgehend beinhalten und ein guter Ausgangspunkt für die störungstheoretische Behandlung dynamischer Effekte sein.

[14]Man kann die CASSCF-Wellenfunktion als die in den zugehörigen natürlichen Orbitalen dargestellte FCI-Wellenfunktion des primären Raumes (mit K_{Ii} inaktiven Orbitalen) auffassen, in die bereits erste Korrekturen aus dem sekundären Raum eingegangen sind.

Kapitel 4

Multi-Referenz-Störungsrechnung

Die Basis-Set-Reduction-Methode ist eine neue Form der Multi-Referenz-Störungstheorie (MRPT), welche die SD-MRCI Wellenfunktion direkt approximiert. Sie beruht - wie zahlreiche andere Multi-Referenz Störungstheorien - auf einer Partitionierung des Hilbert-Raumes. Daher werden in diesem Kapitel zunächst allgemein die Partitionierungsmethode [21], [22] und ihre Vorteile gegenüber konventioneller Störungsrechnung behandelt. Anschließend werden MRPT-Methoden diskutiert, mit denen die BSR-Methode verglichen werden soll.

4.1 Partitionierung des Hilbert-Raumes

Anstatt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \tag{4.1}$$

für den Vielteilchen-Hamilton-Operator $\hat{H}$ des vollständigen Hilbert-Raumes zu lösen, kann man alternativ einen effektiven Hamilton-Operator $\hat{H}_{eff}$ in einen Teilraum des Hilbertraumes formulieren. Zu diesem Zweck wählt man eine beliebige vollständige orthonormale Basis $|\Psi_k\rangle \quad (k = 1, 2, 3, ...)$ und projeziert sie in zwei zueinander orthogonale Unterräume P und Q:

$$|\Phi_P\rangle = \hat{P}|\Phi\rangle = \sum_{k\in P} c_k|\Psi_k\rangle \tag{4.2}$$

$$|\Phi_Q\rangle = \hat{Q}|\Phi\rangle = \sum_{k\in Q} c_k|\Psi_k\rangle. \tag{4.3}$$

Hierbei sind $\hat{P}$ und $\hat{Q}$ die entsprechenden Projektionsoperatoren

$$\hat{P} = \sum_{k\in P} |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \qquad \hat{Q} = \sum_{k\in Q} |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \qquad \hat{P} + \hat{Q} = 1. \tag{4.4}$$

Während der P-Raum sinnvollerweise endlich-dimensional gewählt wird, kann der Q-Raum prinzipiell unendlich-dimensional sein. Für die numerische Behandlung ist man aber gezwungen, sich auf endliche Räume zu beschränken. Das entspricht einem Abschneiden der unendlich-dimensionalen Matrix $H = \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_{k'} \rangle$. Die Eigenwerte der abgeschnittenen Matrix sind dann nur obere Schranken für die exakten Eigenwerte [23].
Mit den Projektionsoperatoren kann man die Schrödinger-Gleichung nun umschreiben in

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_{PP} & \hat{H}_{PQ} \\ \hat{H}_{QP} & \hat{H}_{QQ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\Phi_P\rangle \\ |\Phi_Q\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\Phi_P\rangle \\ |\Phi_Q\rangle \end{pmatrix}, \tag{4.5}$$

wobei folgende Notation verwendet wurde

$$\hat{H}_{PP} = \hat{P}\hat{H}\hat{P} \qquad \hat{H}_{PQ} = \hat{P}\hat{H}\hat{Q} \qquad \hat{H}_{QP} = \hat{Q}\hat{H}\hat{P} \qquad \hat{H}_{QQ} = \hat{Q}\hat{H}\hat{Q}. \tag{4.6}$$

Dieses entspricht den beiden Gleichungen

$$\hat{H}_{PP}|\Phi_P\rangle + \hat{H}_{PQ}|\Phi_Q\rangle = E|\Phi_P\rangle \tag{4.7}$$

$$\hat{H}_{QP}|\Phi_P\rangle + \hat{H}_{QQ}|\Phi_Q\rangle = E|\Phi_Q\rangle, \tag{4.8}$$

welche sich formal lösen lassen, indem man die Energie E als gegeben betrachtet und die zweite Gleichung nach $|\Phi_Q\rangle$ auflöst. Eingesetzt in die erste Gleichung erhält man

$$\hat{H}_{eff}|\Phi_P\rangle = E|\Phi_P\rangle \tag{4.9}$$

mit

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_{PP} + \hat{H}_{PQ}(E - \hat{H}_{QQ})^{-1}\hat{H}_{QP}. \tag{4.10}$$

Das ist der sogenannte Feshbach-Löwdin-Hamilton-Operator.
Entsprechend erhält man für die Wellenfunktion:

$$|\Phi\rangle = |\Phi_P\rangle + |\Phi_Q\rangle = \left[1 + (E - \hat{H}_{QQ})^{-1}\hat{H}_{QP}\right]|\Phi_P\rangle. \tag{4.11}$$

Gleichung (4.9) ist absolut äquivalent zu Gleichung (4.1), mit dem Unterschied, daß nun lediglich ein n_P-dimensionales Eigenwertproblem für den effektiven Hamilton-Operator gelöst werden muß. Zu jedem dazu gehörigen Eigenzustand $|\Phi_P\rangle$ findet man außerdem mittels Gleichung (4.11) einen Eigenzustand $|\Phi\rangle$ des Gesamt-Hamilton-Operators mit demselben Eigenwert! Allerdings ist der effektive Hamilton-Operator selbst *energieabhängig*, so daß die Lösung iterativ bestimmt werden muß. In einer konkreten Basis lassen sich die Operatorgleichungen (4.7), (4.8) in eine Matrixdarstellung umschreiben

$$\mathbf{H}_{PP}\mathbf{C}_P + \mathbf{H}_{PQ}\mathbf{C}_Q = E\mathbf{1}_{PP}\mathbf{C}_P \tag{4.12}$$

$$\mathbf{H}_{QP}\mathbf{C}_P + \mathbf{H}_{QQ}\mathbf{C}_Q = E\mathbf{1}_{QQ}\mathbf{C}_Q \tag{4.13}$$

mit

$$\mathbf{H}_{PP} = \langle \Psi_P | \hat{H}_{PP} | \Psi_P \rangle \qquad \mathbf{H}_{QP} = \langle \Psi_Q | \hat{H}_{QP} | \Psi_P \rangle \quad \text{usw.,} \tag{4.14}$$

wobei $\mathbf{1}_{PP}$, $\mathbf{1}_{QQ}$ die Einheitsmatrizen der Unterräume und $\mathbf{C}_P$, $\mathbf{C}_Q$ die Spaltenvektoren der Entwicklungskoeffizienten c_P bzw. c_Q in (4.2), (4.3) sind.
Die ursprünglich von Löwdin [24] formulierte iterative Lösung dieser Matrixgleichungen beschränkte sich zunächst auf einen eindimensionalen P-Raum ($\mathbf{C}_P = c_0$). Dabei lassen sich bei gegebener Startenergie $E^{(0)} = c_0^2 \langle \Psi_0 | \hat{H}_{00} | \Psi_0 \rangle$ die Koeffizenten des Q-Raumes durch Umstellen der Gleichung (4.13) ermitteln:

$$(E^{(n)} \mathbf{1}_{QQ} - \mathbf{H}_{QQ}) \mathbf{C}_Q^{(n)} = \mathbf{H}_{Q0}\ c_0. \tag{4.15}$$

Mit $\mathbf{C}_Q^{(n)}$ bestimmt man dann eine neue Näherung für die Energie über den Erwartungswert

$$E^{(n+1)} = \frac{\mathbf{C}^{(n)\dagger} \mathbf{H} \mathbf{C}^{(n)}}{\mathbf{C}^{(n)\dagger} \mathbf{C}^{(n)}} \qquad \mathbf{C}^{(n)} = \begin{pmatrix} c_0 \\ \mathbf{C}_Q^{(n)} \end{pmatrix}, \tag{4.16}$$

welche wieder in Gleichung (4.15) eingesetzt werden kann, um neue Koeffizienten c_Q zu bestimmen. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis $\mathbf{C}_Q^{(n)}$ und $E^{(n)}$ selbstkonsistent sind. Der Koeffizient c_0 bleibt dabei unverändert.
Für mehrdimensionale P-Räume erhält man die Startwerte $\mathbf{C}_P^{(n)}$ und $E^{(0)}$ aus Gleichung (4.12) mit $\mathbf{C}_Q = \mathbf{0}$:

$$\mathbf{H}_{PP} \mathbf{C}_P^{(0)} = E^{(0)} \mathbf{1}_{PP} \mathbf{C}_P^{(0)}. \tag{4.17}$$

Die Iteration könnte auschließlich für die $\mathbf{C}_Q$ in der oben beschriebenen Weise erfolgen, wobei $\mathbf{C}_P^{(0)}$ unverändert bleibt. Besser ist es aber, zusätzlich auch eine Relaxation der Koeffizienten c_P zuzulassen. Dazu werden diese jeweils mit dem nach Gleichung (4.15) neubestimmten Vektor $\mathbf{C}_Q^{(n)}$ über das nichtlineare Eigenwertproblem (4.12)

$$\mathbf{H}_{PP} \mathbf{C}_P^{(n)} + \mathbf{H}_{PQ} \mathbf{C}_Q^{(n)} = E^{(P)} \mathbf{1}_{PP} \mathbf{C}_P^{(n)} \tag{4.18}$$

aktualisiert, bevor der neue Energieerwartunsgwert

$$E^{(n+1)} = \frac{\mathbf{C}^{(n)\dagger} \mathbf{H} \mathbf{C}^{(n)}}{\mathbf{C}^{(n)\dagger} \mathbf{C}^{(n)}} \qquad \mathbf{C}^{(n)} = \begin{pmatrix} \mathbf{C}_P^{(n)} \\ \mathbf{C}_Q^{(n)} \end{pmatrix} \tag{4.19}$$

berechnet wird. Auf diese Weise erfährt die Wellenfunktion im P-Raum eine Korrektur durch den Q-Raum.
Der beschriebene Algorithmus liegt in einer speicherplatz-optimierten Form der BSR-Methode zu Grunde. Dabei werden im BSR-Algorithmus z.B. die Koeffizienten c_Q nicht abgespeichert. Die Relaxation des P-Raumes, die in anderen störungstheoretischen Verfahren oft weggelassen wird, ist wesentlicher Bestandteil der BSR.

Bevor nun diagrammatische Störungsentwicklungen besprochen werden, sei darauf hingewiesen, daß der Hamilton-Operator bei der Partitionierung nicht unbedingt in einen ungestörten und einen gestörten Anteil zerlegt werden muß. Ebenso wird für den P-Raum nicht vorausgesetzt, daß vorab eine vollständige Basis von Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator bekannt ist. Vielmehr genügt eine beliebige, vollständige (im Realfall abgeschnittene) Basis[1] im P-Raum als Ausgangspunkt. Insofern ist die Partitionierung allgemeiner als diagrammatische Störungsrechnung und der Vergleich damit muß sehr sorgfältig ausgeführt werden.

4.2 Diagrammatische Störungsrechnung

Alternativ zur iterativen Lösung kann man den Vielteilchenoperator $(E - \hat{H}_{QQ})$ näherungsweise invertieren und damit $\hat{H}_{eff}$ (4.10) bestimmen. Das kann sowohl numerisch [25] als auch diagrammatisch [26] erfolgen. Dazu zerlegt man $\hat{H}_{QQ}$ formal in solcher Weise

$$E - \hat{H}_{QQ} = \underbrace{E - \hat{H}_{QQ}^{(0)}}_{\hat{A}} + \underbrace{\hat{H}_{QQ}^{(1)}}_{\hat{B}}, \tag{4.20}$$

daß $\hat{A}$ leicht zu invertieren ist und $\hat{B}$ nur eine kleine Korrektur darstellt. Dann erhält man eine Störungsentwicklung durch Iteration der Identitäten

$$(\hat{A} - \hat{B})^{-1} = \hat{A}^{-1} + \hat{A}^{-1}\hat{B}(\hat{A} - \hat{B})^{-1} \tag{4.21}$$

$$(\hat{A} - \hat{B})^{-1} = \hat{A}^{-1} + (\hat{A} - \hat{B})^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1}. \tag{4.22}$$

Einsetzen der zweiten Identität in die erste führt letzlich zur geometrischen Reihe:

$$\begin{aligned}(\hat{A} - \hat{B})^{-1} &= \hat{A}^{-1} + \hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1} + \hat{A}^{-1}\hat{B}(\hat{A} - \hat{B})^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1} &(4.23)\\ &= \hat{A}^{-1}\sum_{n=0}^{\infty}(\hat{B}\hat{A}^{-1})^n. &(4.24)\end{aligned}$$

Für die diagrammatische Störungsentwicklung wird der Hamilton-Operator zerlegt in einen ungestörten Anteil $\hat{H}_0$ und eine kleine Störung $\hat{V}$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \tag{4.25}$$

Außerdem wird für den ungestörten Anteil ein vollständiger orthonormaler Satz von Eigenfunktionen $|\Psi_k\rangle$ vorausgesetzt:

$$\hat{H}_0|\Psi_k\rangle = \mathcal{E}_k^0|\Psi_k\rangle. \tag{4.26}$$

[1]Die Partitionierung läßt sich sogar für ein nichtorthonormales Funktionensystem formulieren.

In dieser Basis kommutieren die Projektionsoperatoren (4.4) natürlich mit $\hat{H}_0$, und wegen $\hat{P}\hat{Q} = \hat{Q}\hat{P} = 0$ gilt:

$$\hat{H}_{QP} = \hat{Q}(\hat{H}_0 + \hat{V})\hat{P} = \hat{H}_0\hat{Q}\hat{P} + \hat{Q}\hat{V}\hat{P} = \hat{V}_{QP}. \tag{4.27}$$

Daher lassen sich die Gleichung (4.10) und (4.11) vereinfachen zu

$$\begin{aligned} \hat{H}_{eff} &= \hat{H}_{PP} + \hat{V}_{PQ}\hat{T}_E\hat{V}_{QP} && (4.28)\\ |\Phi\rangle &= \left[1 + \hat{T}_E\hat{V}_{QP}\right]|\Phi_P\rangle, && (4.29) \end{aligned}$$

wobei die energieabhängige Resolvente

$$\hat{T}_E = \frac{\hat{Q}}{(E - \hat{H}_{QQ})} \tag{4.30}$$

definiert wurde.

4.2.1 Brillouin-Wigner Störungsrechnung

In der Brillouin-Wigner Störungsrechnung wird die Resolvente (4.30) mit $\hat{H}^0_{QQ} = \hat{Q}\hat{H}_0\hat{Q}$ gemäß Gleichung (4.24) entwickelt:

$$\begin{aligned} \hat{T}_E &= \frac{\hat{Q}}{(E - \hat{H}^0_{QQ} - \hat{V}_{QQ})} \\ &= \underbrace{\frac{\hat{Q}}{(E - \hat{H}^0_{QQ})}}_{\hat{T}^0_E}\left[1 + \hat{V}_{QQ}\hat{T}_E\right] \\ &= \hat{T}^0_E \sum_{n=0}^{\infty}(\hat{V}_{QQ}\hat{T}^0_E)^n. && (4.31) \end{aligned}$$

Wählt man als Referenzfunktion nur den Grundzustand, d.h. die Eigenfunktion $|\Psi_0\rangle$ zum niedrigsten Eigenwert von $\hat{H}_0$, so erhält man mit den Gleichungen (4.29) und (4.31) unter Berücksichtigung der intermediären Normierung

$$\langle\Psi_0|\Phi\rangle = 1 \tag{4.32}$$

die bekannten Energiekorrekturen der Brillouin-Wigner Störungsrechnung:

$$\begin{aligned} E &= \langle\Psi_0|\hat{H}|\Phi\rangle \\ &= \underbrace{\langle\Psi_0|\hat{H}_0|\Phi\rangle}_{\mathcal{E}_0} \;+\; \langle\Psi_0|\hat{V}|\Phi\rangle \\ &= \mathcal{E}_0 + \langle\Psi_0|\hat{V} + \hat{V}\frac{\hat{Q}}{(E - \hat{H}^0_{QQ})}\hat{V} + \hat{V}\frac{\hat{Q}}{(E - \hat{H}^0_{QQ})}\hat{V}\frac{\hat{Q}}{(E - \hat{H}^0_{QQ})}\hat{V} + \cdots|\Psi_0\rangle \\ &= \mathcal{E}_0 \;+\; \mathcal{E}^{(1)} \;+\; \mathcal{E}^{(2)} \;+\; \mathcal{E}^{(3)} \;+\cdots && (4.33) \end{aligned}$$

mit

$$\mathcal{E}^{(1)} = \langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi_0\rangle \tag{4.34}$$

$$\mathcal{E}^{(2)} = \sum_{k\neq 0} \frac{\langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\hat{V}|\Psi_0\rangle}{E-\mathcal{E}_k^0} \tag{4.35}$$

$$\mathcal{E}^{(3)} = \sum_{k,k'\neq 0} \frac{\langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\hat{V}|\Psi_{k'}\rangle\langle\Psi_{k'}|\hat{V}|\Psi_0\rangle}{(E-\mathcal{E}_k^0)(E-\mathcal{E}_{k'}^0)} \tag{4.36}$$

usw.

Wie der Feshbach-Operator (4.10) hängen auch in der Brillouin-Wigner-Störungsrechnung die Energiekorrekturen von der exakten Energie E ab, welche aber nicht a priori bekannt ist. Daher muß für jedes Energieniveau separat ein Selbstkonsistenzproblem gelöst werden. Darüber hinaus ist aus diesem Grund die Brillouin-Wigner-Störungsrechnung nicht extensiv, d.h. die Energiekorrekturen sind nicht Ordnung für Ordnung proportional zur Anzahl der Teilchen im System.

4.2.2 Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung

Die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie kann aus der Brillouin-Wigner-Störungsrechnung abgeleitet werden, indem man die exakte Energie in den Nennern entwickelt und Terme gleicher Ordnung zusammenfaßt [26]. Dadurch erhält man in jeder Ordnung *energieunabhängige* Energiekorrekturen, die linear mit der Anzahl der Teilchen gehen, wie Goldstone durch sein Linked-Cluster-Theorem beweisen konnte. Die fehlende Extensivität der Brillouin-Wigner-Störungsrechnung wird damit also behoben. Das ist äquivalent zu der Entwicklung der Resolvente (4.30) in der Form

$$\begin{aligned} \hat{T}_E &= \frac{\hat{Q}}{(\mathcal{E}_0 - \hat{H}^0_{QQ} - \underbrace{\left[\hat{V}_{QQ} - (E-\mathcal{E}_0)\right]}_{:=\hat{V}'_{QQ}})} \\ &= \underbrace{\frac{\hat{Q}}{(\mathcal{E}_0 - \hat{H}^0_{QQ})}}_{\hat{R}^0} \left[1 + \hat{V}'_{QQ}\hat{T}_E\right] \\ &= \hat{R}^0 \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{V}'_{QQ}\hat{R}^0)^n. \end{aligned} \tag{4.37}$$

Im Falle des nichtentarteten Grundzustandes als einziger Referenzfunktion erhält man analog zu Gleichung (4.33):

$$\begin{aligned} E &= \mathcal{E}_0 + \langle\Psi_0|\hat{V} + \hat{V}\frac{\hat{Q}}{(\mathcal{E}_0 - \hat{H}^0_{QQ})}\hat{V} + \hat{V}\frac{\hat{Q}}{(\mathcal{E}_0 - \hat{H}^0_{QQ})}\hat{V}'\frac{\hat{Q}}{(\mathcal{E}_0 - \hat{H}^0_{QQ})}\hat{V} + \cdots|\Psi_0\rangle \\ &= \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}^{(1)} + \mathcal{E}^{(2)} + \mathcal{E}^{(3)} + \cdots \end{aligned} \tag{4.38}$$

mit

$$\mathcal{E}^{(1)} = \langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi_0\rangle \tag{4.39}$$

$$\mathcal{E}^{(2)} = \sum_{k\neq 0}\frac{\langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\hat{V}|\Psi_0\rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}^0_k} \tag{4.40}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{(3)} &= \sum_{k,k'\neq 0}\frac{\langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\hat{V}|\Psi_{k'}\rangle\langle\Psi_{k'}|\hat{V}|\Psi_0\rangle}{(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}^0_k)(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}^0_{k'})} \\ &\quad - \underbrace{\langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi_0\rangle}_{\mathcal{E}^{(1)}}\sum_{k\neq 0}\frac{\langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\hat{V}|\Psi_0\rangle}{(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}^0_k)^2} \end{aligned} \tag{4.41}$$

usw.

Dieses sind die bekannten Formeln der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie. Der Vergleich mit Gleichung (4.36) zeigt, daß der Energieshift in der Resolvente (4.37) zu zusätzlichen Termen ab der 3. Ordnung führt, welche die Extensivität der Entwicklung bewirken.

Im Rahmen der Møller-Plesset-Störungsrechnung (MPPT[2]) benutzt man für $\hat{H}_0$ den Hartree-Fock-Hamilton-Operator, so daß die Störung $\hat{V}$ sämtliche Zweiteilchenwechselwirkungen (ohne die Austauschwechselwirkung) enthält. Als Referenzzustand wählt man den Hartree-Fock-Zustand. Die Energiekorrektur 1. Ordnung wird dann null und wegen des Brillouin-Theorems treten in 2. und 3. Ordnung nur solche Zustände $|\Phi_k\rangle$ auf, die Zweifachanregungen zum Hartree-Fock-Zustand sind. Einfachanregungen können frühestens in der 4. Ordnung zur Energiekorrektur auftreten.

Entartung

Falls das Referenzniveaus $\mathcal{E}_0$ des ungestörten Hamilton-Operators d-fach entartet ist, bricht die obige Ableitung der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie zusammen, weil die reduzierte Resolvente (4.37)

$$\hat{R}^0 = \frac{\hat{Q}}{(\mathcal{E}_0 - \hat{H}^0_{QQ})} = \sum_{k\neq 0}\frac{|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}^0_k} \tag{4.42}$$

[2] Man findet auch oft die synonyme Bezeichnung Vielteilchen-Störungsrechnung (MBPT)

für die restlichen (d-1) Zustände singulär wird. Man kann aber eine neue reduzierte Resolvente finden, indem man den gesamten d-dimensionalen entarteten Unterraum zum Eigenwert $\mathcal{E}_0$ als Referenz-Raum wählt. Eine der obigen Herleitung entsprechende Ableitung [27] führt dann auf die zu (4.40), (4.41) analogen Gleichungen für die entartete Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie, wobei die Summationen nun über alle $k, k' \notin P$ gehen. Die Extensivität dieser Entwicklung wurde diagrammatisch von Brandow [26] nachgewiesen.
Dieselbe Verallgemeinerung auf einen d-dimensionalen P-Raum ist natürlich auch für die Brillouin-Wigner Störungsrechnung möglich. Allerdings entstehen dort Probleme bezüglich der Entartung nicht, weil in der Resolvente

$$\hat{T}_E^0 = \frac{\hat{Q}}{(E - \hat{H}_{QQ}^0)} \tag{4.43}$$

stets die exakte Energie E steht.
Gegenüber der diagrammatischen Störungsrechnung können in der iterativen Lösung entartete und nicht entartete Energieniveaus in gleicher Weise behandelt werden [24]. Wenn die Gesamtmatrix $\mathbf{H}$ nämlich d-fach entartet ist, so muß auch die Matrix $\mathbf{H}_{QQ}$ (d-1)-fach oder d-fach entartet sein. Dies bedeutet jedoch, daß die Matrix $(E\mathbf{1}_{QQ} - \mathbf{H}_{QQ})$ in (4.15) für den entarteten Eigenwert singulär ist und die Inverse nicht existiert. In der (numerischen) Praxis muß die Inverse aber gar nicht explizit bestimmt werden, sondern es wird lediglich das lineare Gleichungssystem (4.15) gelöst, welches solange eine eindeutige Lösung besitzt, wie die Näherungsenergie $E^{(n)}$ nicht identisch mit dem Eigenwert ist. Aufgrund von Rundungsfehlern in der numerischen Berechnung kann die Rechnung beim Erreichen eines entarteten Eigenwertes jedoch zusammenbrechen. Immerhin ist der Eigenwert dann bis auf Rechnergenauigkeit bestimmt. Der zugehörige Eigenvektor ist durch $\mathbf{C}^{(n)}$ gegeben. Um die restlichen Eigenvektoren zu bestimmen, die den d-dimensionalen entarteten Unterraum aufspannen, muß lediglich noch das homogene Gleichungssystem

$$(E\mathbf{1}_{QQ} - \mathbf{H}_{QQ})\mathbf{C}_Q = 0 \tag{4.44}$$

zum bekannten Energiewert gelöst werden.
Damit ist die iterative Lösung insbesondere dann von Vorteil, wenn der Entartungsgrad nicht im voraus bekannt ist.

4.3 Multi-Referenz-Störungsrechnung

In der Multi-Referenz-Störungsrechnung besteht der Referenzraum nicht nur aus Eigenfunktionen zu einem Eigenwert, sondern es werden Eigenfunktionen zu mehreren

Eigenwerten des ungestörten Hamilton-Operators einbezogen. Neben der Grundzustandskonfiguration eines Moleküls können beispielsweise wichtige angeregte Konfigurationen mit in den P-Raum eingeschlossen werden. Es zeigt sich nämlich, daß störungstheoretische Korrekturen zur Korrelationsenergie in erster Linie eine günstige Behandlung dynamischer Korrelationseffekte ermöglichen. Nichtdynamische Korrelationseffekte z.B durch Umordnungen innerhalb der valenzartigen Orbitale lassen sich dagegen störungstheoretisch nur unzureichend behandeln. Vor diesem Hintergrund kann die Multi-Referenz-Störungsrechnung (MRPT) als der Versuch aufgefaßt werden, nichtdynamischen Korrelationseffekte bereits in den Referenzraum zu integrieren.
Erste Formulierungen einer extensiven Multi-Referenz-Störungsrechnung (MRPT) von Brandow [26], [28] und Nachfolgern [29], [30] waren auf vollständige Referenzäume beschränkt[3], d.h. es wurden sämtliche möglichen Kombinationen der ausgewählten internen Orbitale als Referenzkonfigurattionen vorausgesetzt (Complete Active Space (CAS)). Das führt zu zwei Problemen. Erstens muß weiterhin eine enorme Anzahl von Determinanten berücksichtigt werden, die kaum Beiträge zur Korrelationsenergie liefern, und zweitens überschneidet sich der Energiebereich der so gewählten Referenzdeterminaten mit externen Energieniveaus. Es gibt also im Korrelationsraum sogenannte "Intruder-States", die die gleiche Energie wie Referenzzustände haben, wodurch die Resolvente der Rayleigh-Schrödinger Entwicklung und damit die Entwicklung selbst divergent wird. Diesem Divergenzproblem begegnen Hose und Kaldor [31] durch die Annahme eines quasi-entarteten Referenzraumes mittels eines verschobenen ungestörten Hamilton-Operators

$$\hat{H}_s^0 = \hat{H}_0 + \sum_{k \in P} (E_{ref} - \hat{H}_0)|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \tag{4.45}$$

$$\hat{V}_s = \hat{V} - \sum_{k \in P} (E_{ref} - \hat{H}_0)|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|, \tag{4.46}$$

wobei E_{ref} eine beliebige, für alle Referenzkonfigurationen gleiche Referenzenergie ist. Die Resolvente des entsprechenden effektiven Hamilton-Operators

$$\hat{H}_{eff} = \hat{P}\hat{H}_s^0\hat{P} + \hat{P}\hat{V}_s\hat{P} + \hat{P}\hat{V}\hat{T}_E\hat{V}\hat{P} \tag{4.47}$$

wird (vgl. (4.37)) hierbei in der Form

$$\begin{aligned} \hat{T}_E &= \frac{\hat{Q}}{E_{ref} - \hat{H}_{QQ}^0 - [\hat{V}_{QQ} - \underbrace{(E - E_{ref})}_{\Delta E}]} \\ &= \frac{\hat{Q}}{(E_{ref} - \hat{H}_{QQ}^0)} \left[1 + (\hat{V}_{QQ} - \Delta E)\hat{T}_E\right] \end{aligned} \tag{4.48}$$

[3]Eine Ableitung der Gleichungen für diese Multi-Referenz Rayleigh-Schrödinger-Störungsentwicklung ist im Anhang D wiedergegeben.

entwickelt[4]. Es ist klar, daß bei entsprechender Wahl von E_{ref} Divergenzen durch Intruder-States vermieden werden können. Analog zur Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung (vgl. Gl. 4.41) macht sich der Energieshift in der Resolvente ab der 3. Ordnung der Störungsentwicklung bemerkbar.
Desweiteren versuchten Hose und Kaldor anstelle der Beschränkung auf einen vollständigen Referenzraum eine Multi-Referenz-Störungsentwicklung für allgemeinere (insbesondere unvollständige) Referenzräume zu entwickeln, um sich auf die wesentlichen Referenzdeterminanten beschränken zu können. Meissner und Jankowski konnten jedoch [33] zeigen, daß für unvollständige Referenzräume unverbundene Diagramme auftreten und die Methode dann im Allgemeinen nicht mehr extensiv ist[5].
Die Methode von Hose und Kaldor ist zudem auf entartete bzw. quasi-entartete Referenzräume beschränkt. Je größer die Anzahl der Valenzorbitale bzw. Valenzelektronen eines Moleküls ist, desto weniger wird jedoch die Näherung eines quasi-entarteten Valenz-Referenzraumes zutreffen.
Anwendungen der MRPT mit unvollständigen Referenzräumen gibt es vergleichsweise wenige. Es zeigt sich [34], daß eine MRPT in dieser Form oft erst in der 3. Ordnung zu Ergebnissen mit akzeptabler Genauigkeit zu führt. Da die MRPT in 3. Ordnung aber schlechter als die SD-MRCI skaliert, kann diese Methode angesichts der konzeptionellen Einschränkungen und dem Verlust der Extensivität bei unvollständigen Referenzräumen keine wesentliche Alternative zur SD-MRCI sein.

4.4 Der Effective-Valence-Shell-Hamilton-Operator

Eine andere Form quasi-entarteter Multi-Referenz-Störungstheorie ist die Formulierung eines Effective-Valence-Shell-Hamilton-Operators (EVSH) durch Freed et. al. [36],[37]. Einen Überblick über die Methode findet man in [38]. Sie basiert auf der Annahme unterschiedlicher Energiebereiche für Core-Orbitale, Valenzorbitale und Korrelationsorbitale (siehe Abb. 4.1), wobei die Valenzorbitale die wesentlichen Freiheitsgrade für die Beschreibung chemischer Eigenschaften der Moleküle sind. Ziel der Formulierung eines Effective-Valence-Shell-Hamilton-Operators war u.a. der Vergleich mit semiempirischen Ansätzen, welche Modell-Hamilton-Operatoren der Form

$$\hat{H} = E_c + \sum_{ij} u_{ij}\ \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} u_{ijkl}\ \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l \tag{4.49}$$

verwenden. Hierin sind E_c eine konstante Core-Energie und $\hat{a}_i^\dagger$, $\hat{a}_i$ Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren, deren Indizes i, j, k, l über sämtliche Valenzorbitale laufen.

[4] Eine Verallgemeinerung auf mehrere Referenzenergien ist ebenfalls möglich [32].
[5] Extensivität läßt sich für unvollständige Referenzräume in Einzelfällen durchaus erreichen [34].

Die Koeffizienten u_{ij} und u_{ijkl} werden in semiempirischen Theorien als Parameter verwendet, mit denen an experimentelle Daten angeglichen wird.
Um einen analogen Hamilton-Operator auf störungstheoretischer Basis zu erhalten, wird der Hilbert-Raum zerlegt in einen (quasi-entarteten) CAS-Referenzraum P, der alle Konfigurationen enthält, die aus den Valenzorbitalen gebildet werden können, und den Restraum Q. Der Effective-Valence-Shell-Hamilton-Operator ist dann nichts anderes als die hermitetisierte Form der bekannten, entarteten Rayleigh-Schrödinger-Störungsentwicklung (siehe Seite 36) des Feshbach-Operators, wie sie von Brandow [26] angegeben wurde[6]:

$$\hat{H}^v|\Psi^v\rangle = E|\Psi^v\rangle \tag{4.50}$$

$$\hat{H}^v = \hat{P}\hat{H}\hat{P} + \frac{1}{2}\left(\hat{P}\hat{V}\frac{\hat{Q}}{\mathcal{E}_0 - \hat{H}^{(0)}_{QQ}}\hat{V}\hat{P} + h.c.\right) + O(3). \tag{4.51}$$

Dieser nimmt in zweiter Quantisierung die gleiche Form wie (4.49) an, wobei jedoch auch Drei-Elektronen-Terme und höhere in der Entwicklung auftreten. Die einzelnen Koeffizienten sind durch die Störungsentwicklung bestimmt. Sie werden im EVSH-Verfahren zunächst separat berechnet, weil sie unabhängig von der Energie der betrachteten Valenzzustände sind und nicht von deren elektronischen Konfiguration abhängen (also auch nicht von der Anzahl der Elektronen). Man kann deshalb gleichzeitig den Hamilton-Operator für das neutrale Molekül als auch für alle Valenzzustände seiner Ionen auswerten.
Die Koeffizienten bis zur 2. Ordnung Störungsrechnung lauten (vgl. Anhang, Gl. (D.34))

$$u_{ij} = \sum_r \frac{1}{2}\left(\frac{V_{i,r}V_{r,j}}{\mathcal{E}_r - \mathcal{E}_j} + (i \leftrightarrow j)\right) \tag{4.52}$$

$$u_{ijkl} = \sum_{rs} \frac{1}{2}\left(\frac{V_{ij,rs}V_{rs,kl}}{\mathcal{E}_r + \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_k - \mathcal{E}_l} + (ij \leftrightarrow kl)\right) \tag{4.53}$$

$$u_{ijklmn} = \sum_r \frac{1}{2}\left(\frac{V_{ij,rl}V_{rk,mn}}{\mathcal{E}_r + \mathcal{E}_k - \mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n} + (ijk \leftrightarrow lmn)\right). \tag{4.54}$$

Hierbei sind i, j, k, l, m und n Orbitale im Valenzraum und r und s Orbitale des Korrelationsraumes. $V_{i,r}$ bezeichnet das Matrixelement, bei dem ein Elektron in Orbital r vernichtet und in Orbital i erzeugt wird. Entsprechend werden bei $V_{ij,rs}$ zwei Elektronen von den Orbitalen r und s in die Orbitale i und j gebracht[7].

[6] Die hermitesche Entwicklung wurde bis zur 3. Ordnung von Kvasnička [30] dadurch hergeleitet, daß er die nicht-hermitesche Entwicklung und die dazu hermitetisch-konjugierte Entwicklung mittelte. Für höhere Ordnungen geht diese Prozedur nicht mehr.

[7] Drei-Elektronen-Terme (4.54) entstehen dadurch, daß im Referenzraum auch mehrere Einfachanregungen bezüglich des Hartree-Fock-Zustandes enthalten sind. Sie beschreiben die vorüberge-

Der numerische Aufwand zur Berechnung dieser Koeffizienten skaliert mit der Anzahl der Valenzorbitale K_v und der Anzahl der Korrelationsorbitale K_c wie folgt:

$$u_{ij} = K_v^2 K_c \tag{4.55}$$
$$u_{ijkl} = K_v^4 K_c^2 \tag{4.56}$$
$$u_{ijklmn} = K_v^6 K_c. \tag{4.57}$$

Beim Vergleich mit dem Skalierungsverhalten der SD-MRCI $\propto N_{ref}\ n_e^2 K^4$ (3.69) entspricht K_v ungefähr der Anzahl der Elektronen n_e und K_c der Anzahl der Gesamtorbitale K. Berücksichtigt man für den Effective-Valence-Shell-Hamilton-Operator (wie bei den semiempirischen Methoden (4.49)) nur Ein- und Zwei-Elektronen-Terme, so verbessert sich das Skalierungsverhalten erheblich gegenüber der SD-MRCI, weil die größeren Exponenten nun bei der kleineren Zahl der Valenzorbitale stehen. Andererseits steigt der Rechenaufwand schon bei der Hinzunahme der einfachsten Drei-Elektronen-Terme (4.54) aus der 2. Ordnung der Störungsrechnung wieder erheblich an. Diese Terme werden in semiempirischen Methoden zwar vernachlässigt, doch ist das keineswegs zulässig, wie eingehende Untersuchungen [39] zeigen[8].
Zur quantitativen Beschreibung von Korrelationseffekten muß der EVSH-Operator in der Regel aber bis zur 3. Ordnung ausgewertet werden. Die Berücksichtigung der Beiträge 3. Ordnung führt jedoch zu einem schlechteren Skalierungsverhalten des EVSH-Verfahrens gegenüber der SD-MRCI.
Mit zunehmender Molekülgröße und Basisgröße ergeben sich zudem grundsätzliche Probleme für die EVSH-Methode. Voraussetzung für die Konvergenz der Störungsentwicklung ist nämlich die Annahme eines quasi-entarteten Valenzraumes, d.h. daß sich die Valenzorbitale auf einen Energiebereich verteilen, der deutlich kleiner ist, als die Energiedifferenz zum niedrigsten Korrelationsorbital (siehe Abb. 4.1). Bei größeren Molekülen und Basissätzen ist jedoch eine klare Trennung zwischen Valenzorbitalen und Korrelationsorbitalen nicht mehr möglich. Neben dem bereits erwähnten Intruder-States-Problem aufgrund der Partitionierung der Hilbert-Raumes ergibt sich dadurch auch ein Level-Crossing-Problem. Letzteres entsteht, wenn sich bei der

---

hende Anregung eines Elektrons aus solch einer Referenz-Einfachanregung in ein externes Korrelationsorbital, bei der gleichzeitig ein internes Orbital umbesetzt wird. Diese Anregung wird schließlich - unter Umbesetzung eines weiteren internen Orbitals - in eine andere Referenz-Einfachanregung zurückgeführt. Der Zwischenzustand entspricht dabei einer Doppelanregung bezüglich des Hartree-Fock-Zustandes.

[8] Man kann sich diese Tatsache anhand der folgenden Überlegungen verdeutlichen: Vergrößert man den Valenzraum, so werden einige Doppelanregungszustände bezüglich des ursprünglichen Valenzraumes (die in den Zwei-Elektronen-Terme enthalten sind) nun zu einfach angeregten Zuständen bezogen auf den vergrößerten Valenzraum. Diese Einfachanregungen führen aber gerade zu den obigen Drei-Elektronen-Termen. Es ist daher zu erwarten, daß die Drei-Elektronen-Terme dieselbe Größenordnung und Bedeutung wie die Zwei-Elektronen-Terme haben.

Veränderung der Molekülgeometrie die Energien der Valenzorbitale mit denen der Korrelationsorbitale überkreuzen[9]. Die daraus resultierenden Energiedivergenzen in der Störungsentwicklung machen die Anwendung der Störungsrechnung in umfangreichen Bereichen der Energieoberfläche unmöglich. Es sind daher schlechtere Ergebnissen bei größeren Molekülen zu erwarten. Dieser Trend zeigt sich - obwohl nicht ganz eindeutig - auch in den veröffentlichten Daten. Bei Wang et. al. [41] findet man für CH_2 einen interessanten Vergleich der EVSH-Methode mit einer SDCI-Rechnung von Swope et. al. [42]. Es zeigt sich dort, daß die EVSH-Methode bereits in der 2. Ordnung Störungsrechnung sehr gut abschneidet. Für O_2 dagegen finden Kanzler et. al. [43] deutliche Korrekturen in 3. Ordnung Störungsrechnung (siehe auch [44] und [45]).

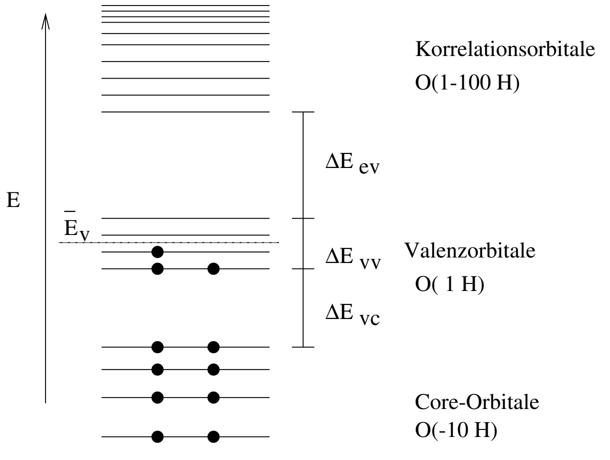

Abbildung 4.1: Um Singularitäten in der Störungsentwicklung zu vermeiden, müssen die Bedingungen $E_{vv} << E_{vc}$ und $E_{vv} << E_{ev}$ erfüllt sein. Diese Quasi-Entartung der Valenzorbitale kann formal dadurch erreicht werden, daß allen Valenzorbitalen dieselbe gemittelte Valenzenergie $\bar{E}_v$ zugeschrieben wird.

[9] Es ist sinnvoll, diese beiden Probleme wegen ihrer unterschiedlichen Ursachen zu trennen. Das Intruder-States-Problem beruht auf der Partitionierung und ist somit generischer Bestandteil jeder Form von MRPT, wogegen das Level-Crossing-Problem von der spezifischen Wahl des ungestörten Hamilton-Operators abhängig ist. Beiden Problemen kann - analog zu Hose und Kaldor - mit einer künstlichen Absenkung der Valenzenergie begegnet werden (vgl. Gl (4.45) und (4.46). Das führt aber - wie bereits erwähnt - ab der 3. Ordnung der Störungsentwicklung zu zusätzlichen Korrekturen.

Für CH und OH wurden auch Dipolmomente in niedrigster Ordnung mit dieser Methode berechnet [46], [47], d.h. es wurden die Erwartungswerte

$$\langle\Psi^v|\hat{P}\hat{\mu}\left[1+\frac{\hat{Q}}{\mathcal{E}_0-\hat{H}_0}\hat{V}\right]\hat{P}|\Psi^v\rangle \tag{4.58}$$

für den Dipolmomentoperator $\hat{\mu}$ (Gl. (6.2)) bestimmt. Die Ergebnisse für diese Moleküle sind von vergleichbarer Genauigkeit wie CI-Rechnungen.

Für die bisher beschriebenen Arten von RS-Multi-Referenz-Störungsrechnung kann zusammenfassend festgehalten werden, daß Extensivität nur gewährleistet ist, wenn ein vollständiger Referenzraum (CAS) vorausgesetzt wird. Um Problemen wie Intruder-States und Level-Crossing zu begegnen, muß außerdem ein quasi-entarteter Referenzraum (teilweise mit Valenzenergieshift) angenommen werden. Von dieser spezifischen Wahl der Referenzorbitale und ihrer Energie hängt anscheinend ab, ob die wesentlichen Korrelationseffekte bereits in der 2. Ordnung Störungsrechnung enthalten sind. Für größere Systeme wird die Annahme eines quasi-entarteten Valenzraumes jedoch zunehmend fragwürdig und dadurch die Konvergenz der Entwicklung schlechter. Berücksichtigt man deshalb jedoch die 3. Ordnung der Störungsentwicklung, so skalieren die Verfahren schlechter als die SD-MRCI. Die Anwendung dieser quasientarteten Störungsrechnung auf chemische Probleme ist daher kaum entwickelt.

4.5 CASSCF-Störungsrechnung (CASPT2)

Im Gegensatz zu den in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Multi-Referenz-Störungsrechnungs-Methoden kommt die Complete-Actice-Space-Störungsrechnung (CASPT2) [48] [49] [50] ohne die Annahme eines quasientarteten Referenzraumes aus. Stattdessen wird für eine ausgewählte Anzahl von Orbitalen der zugehörige vollständige Referenz-Konfigurationsraum diagonalisiert (CASSCF) und nur eine der Eigenfunktionen als Refererenzzustand $|\Phi^{(0)}\rangle$ ausgewählt[10].
Der gesamte Konfigurationsraum läßt sich nun in vier Unterräume untergliedern, nämlich 1. den eindimensionalen Raum V_0, der durch die Referenzfunktion $|\Phi^{(0)}\rangle$ gegeben ist, 2. den zu V_0 komplimentären Teil V_K des Referenzraumes, 3. den Raum V_{SD} aller Einfach- und Zweifachanregungen gegenüber V_0 sowie 4. den Restraum V_R mit allen höheren Anregungen. Sämtliche Konfigurationen des V_{SD}-Raumes können durch die Anwendung von (spingemittelten) Anregungsoperatoren

$$\hat{E}_{ij}=\sum_\sigma \hat{a}^\dagger_{i,\sigma}\hat{a}_{j,\sigma} \tag{4.59}$$

[10] Der Referenzzustand ist in der Regel der Grundzustand $|\Phi_0\rangle$, kann aber auch ein angeregter Zustand sein.

auf die CASSCF-Referenzfunktion als ganzes

$$|\Psi_{V_{SD}}\rangle = \hat{E}_{ij}\hat{E}_{kl}|\Phi^{(0)}\rangle \tag{4.60}$$

erzeugt werden. Hierbei dürfen jedoch die vier Indizes i,j,k und l nicht alle gleichzeitig aktive Orbitale repräsentieren, weil eine derartige Anregung nicht aus dem V_K-Raum herausführt. Die nach (4.60) gebildeten Konfigurationen sind intern kontrahiert (vgl. Abschnitt 3.2.3) und daher im allgemeinen nicht orthogonal.
Der ungestörte Hamilton-Operator wird durch die Projektion eines fock-artigen Ein-Elektron-Operators $\hat{F}$ auf die Unterräume definiert

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0\hat{F}\hat{P}_0 + \hat{P}_K\hat{F}\hat{P}_K + \hat{P}_{SD}\hat{F}\hat{P}_{SD} + \hat{P}_R\hat{F}\hat{P}_R, \tag{4.61}$$

wobei $\hat{F}$ durch

$$\hat{F} = \sum_{ij} f_{ij}\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j \tag{4.62}$$

mit den Koeffizienten[11]

$$f_{ij} = h_{ij} + \sum_{kl} P_{kl}(\langle\psi_i\psi_k|\frac{1}{r}|\psi_j\psi_l\rangle - \frac{1}{2}\langle\psi_i\psi_l|\frac{1}{r}|\psi_k\psi_j\rangle) \tag{4.64}$$

gegeben ist. Mit dieser spezifischen Wahl des ungestörten Hamilton-Operators ist gewährleistet, daß die bekannte Møller-Plesset Störungsrechnung (Abschnitt 4.2.2) als Spezialfall für einen nur aus dem Closed-Shell-Hartree-Fock-Zustand bestehenden Referenzraum in dieser Störungsentwicklung enthalten ist.
Da nur Konfigurationen aus dem V_{SD}-Raum über den exakten Gesamt-Hamilton-Operator mit der Referenzfunktion $|\Phi^{(0)}\rangle$ wechselwirken, können nur diese störungsmäßig zur Wellenfunktion 1. Ordnung beitragen. Dementsprechend wird die Wellenfunktion 1. Ordnung nach Funktionen des V_{SD}-Raumes entwickelt

$$|\Phi^{(1)}\rangle = \sum_{j=1}^{M} C_j|\Psi_j\rangle \qquad\qquad |\Psi_j\rangle \in V_{SD}. \tag{4.65}$$

Die (intern kontrahierten) Entwicklungsfunktionen $|\Psi_j\rangle$ müssen nicht orthogonal und auch nicht linear unabhängig sein, so daß $M \geq \dim V_{SD}$ ist[12]. Durch die Lösung

[11] Die Koeffizienten ergeben sich als spingemittelte Erwartungswerte

$$f_{ij} = \frac{1}{2}\sum_{\sigma}\langle\Phi_0^{MCSCF}|\hat{f}_{ij}|\Phi_0^{MCSCF}\rangle \tag{4.63}$$

von $\hat{f}_{ij}$ aus Gleichung (3.84). P_{kl} ist die räumliche Dichtematrix (siehe Anhang C.4).

[12] Die lineare Abhängigkeit (oder fast lineare Abhängigkeit) der Entwicklungskoeffizienten wird beseitigt, indem die Überlappmatrix $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle$ diagonalisiert wird und alle Eigenvektoren mit Eigenwert Null (oder nahe bei Null) gelöscht werden.

des linearen Gleichungssystems

$$\sum_{j=1}^{M} C_j \langle \Psi_i | \hat{H}_0 - E_0 | \Psi_j \rangle = -\langle \Psi_i | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \qquad \begin{array}{l} |\Psi_i\rangle, |\Psi_j\rangle \in V_{SD}, \\ i = 1, \ldots, M \end{array} \tag{4.66}$$

lassen sich die Entwicklungskoeffizienten C_j bestimmen. Hierin ist $E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle$ die Energie in 0. Ordnung. Die Energiekorrekturen 2. Ordnung erhält man aus

$$E^{(2)} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi^{(1)} \rangle. \tag{4.67}$$

In der CASSCF (Abschnitt 3.3.1) unterscheidet man zwischen inaktiven, aktiven und externen (sekundären) Orbitalen, so daß die Matrix f_{ij} (4.63) in 3×3 Blöcke zerfällt. Mit der CASSCF-Wellenfunktion als Referenzfunktion kann der Fock-Operator $\hat{F}$ (4.62) durch eine Orbitaltransformation vereinfacht werden, indem man neue Orbitale so bestimmt, daß jeder der drei Diagonalblöcke in sich diagonal ist. Das ist nur möglich, weil der (primäre) CASSCF-Raum invariant gegenüber solchen Orbitaltransformationen ist[13]. Außerdem ist für die auskonvergierte CASSCF-Referenzfunktion - bedingt durch das verallgemeinerte Brillouin-Theorem (3.89) - das Matrixelement f_{ij} null, wenn ein Index für ein inaktives Orbital und der andere für ein externes Orbital steht. Die Fock-Matrix f_{ij} nimmt also die Gestalt

$$\left|\begin{array}{c|c|c} \begin{matrix} \ddots & & 0 \\ & \epsilon_i & \\ 0 & & \ddots \end{matrix} & f_{ia} & 0 \\ \hline f_{ai} & \begin{matrix} \ddots & & 0 \\ & \epsilon_a & \\ 0 & & \ddots \end{matrix} & f_{ae} \\ \hline 0 & f_{ea} & \begin{matrix} \ddots & & 0 \\ & \epsilon_e & \\ 0 & & \ddots \end{matrix} \end{array}\right| \tag{4.68}$$

an, wobei ϵ_x $(x = i, a, e)$ die Orbitalenergie der inaktiven, aktiven bzw. externen Orbitale bezeichnet sowie f_{ay} $(y = i, e)$ die Nebendiagonalelemente, die aktive und inaktive bzw. aktive und externe Orbitale verknüpfen. Ist die Anzahl der aktiven Orbitale null, so ist diese Matrix identisch mit der (spingemittelten) kanonischen Fock-Matrix (3.14) der Hartree-Fock-Theorie. Dementsprechend kann - analog zu Koopmans-Theorem - ϵ_i als die Energiedifferenz zwischen dem neutralen Molekül

[13] Diese Transformation entspricht der Verwendung der kanonischen Hartree-Fock-Orbitale in der Møller-Plesset Störungsrechnung.

und seinem positiven Ion und ϵ_e als die Energiedifferenz zwischen dem negativen Ion und dem neutralen Zustand interpretiert werden.
Berücksichtigt man in der Definition von $\hat{H}_0$ nur die Diagonalelemente der Fock-Matrix F (4.62) und ordnet die Nebendiagonalelemente dem Störungsterm zu, so nimmt in der CASPT2 die Matrix $\langle\Psi_i|\hat{H}_0 - E_0|\Psi_j\rangle$ in Gleichung (4.66) blockdiagonale Gestalt an. Das Gleichungssystem (4.66) zerfällt also in Subsysteme, die effizient gelöst werden können [49]. Für zahlreiche Anwendungen reicht diese Näherung aus, allerdings führt sie zu Divergenzen in der Energieoberfläche, wenn z.B. ein Level-Crossing zwischen aktiven und externen Orbitalen stattfindet.
Nimmt man die Nebendiagonalelemente für $\hat{H}_0$ hinzu, so reduzieren sich die Divergenzen; dafür muß aber das gesamte Gleichungssystem (4.66) iterativ gelöst werden. Das ist jedoch immer noch recht effizient möglich [50]. Weitere alternative Definitionen des Fock-Operators $\hat{F}$, die zu einer verbesserten Beschreibung von Anregungs- und Dissoziationsenergien führen, findet man in [51].
Die CASPT2 ist eine *zustandsspezifische* Methode[14], d.h. für jede Referenzfunktion $|\Phi_\alpha^{(0)}\rangle$ aus dem CAS-Raum wird ein anderer Wellenoperator Ω_α (vgl. Anhang, Gl. (D.7)) zur Transformation in den korrespondierenden exakten Zustand des Moleküls benötigt. Die Störungsentwicklung ist also vom betrachteten Zustand abhängig. Demgegenüber sind quasi-entartete MRPT-Methoden wie die EVSH-Methode *valenzuniversal*. Damit ist gemeint, daß der Wellenoperator und die damit verknüpfte Störungsentwicklung für alle im Referenzraum enthaltenen Valenzzustände gleich sind (vgl. Anhang, Gl. (D.14)). Um dabei jedoch Intruder-States zu vermeiden, muß ein quasi-entarteter Valenzraum angenommen werden.
Wie Finley [52] gezeigt hat, ist der Wellenoperator 1. Ordnung $\Omega_\alpha^{(1)}$ einer zustandsspezifischen Störungsrechnung zum Zustand $|\Phi_\alpha^{(0)}\rangle$ mit der Energie E_α^0 nahezu identisch mit dem Wellenoperator $\Omega^{(1)}$ der valenzuniversalen MRPT, wenn die Zustände im Referenzraum der MRPT entartet sind und ihre Energie gerade E_α^0 beträgt. Hierbei muß jedoch vorausgesetzt werden, daß - wie im Falle der CASSCF - der spezifische Zustand $|\Phi_\alpha^{(0)}\rangle$ das Ergebnis einer Diagonalisierung des Referenzraumes mit dem vollen Hamilton-Operator ist. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Wellenoperatoren 1. Ordnung besteht dann darin, daß der Wellenoperator $\Omega^{(1)}$ der MRPT auf den gesamten entarteten Referenzraum $P = V_0(\alpha) + V_K(\alpha)$ wirkt, während $\Omega_\alpha^{(1)}$ der CASPT2 auf den eindimensionalen $V_0(\alpha)$-Raum beschränkt ist[15].

[14] Zustandsspezifische Methoden werden auch als Hilbert-Raum-Methoden bezeichnet.

[15] Um für die valenzuniversale MRPT die Energieeigenwerte des effektiven Hamilton-Operators (4.9) zu erhalten, wird dieser (im CAS-Raum) unter Berücksichtigung der Störungskorrekturen diagonalisiert. In der zustandsspezifischen Störungsrechnung dagegen wird zunächst der ungestörte Hamilton-Operator (im CAS-Raum) diagonalisiert und dann die Störungsentwicklung (4.67) betrachtet. Die Energie wird dabei als der Erwartungswert des betrachteten Zustandes berechnet. Die quasi-entartete MRPT beinhaltet demnach Relaxationseffekte aus der Störungskorrektur in der CAS-Raum-Wellenfunktion, die in der CASPT2 fehlen.

Obwohl die CASPT2 keinen entarteten Referenzraum voraussetzt, gelangt sie also zu Ergebnissen, die den oben beschriebenen im Valenzraum quasientarteten MRPT-Methoden entsprechen. In der EVSH-Methode wird die Entartung der Valenzraumzustände insbesondere dadurch erzwungen, daß bereits die (aktiven) Valenzorbitale als entartet angesetzt werden. Durch diese nicht notwendige Annahme wird jedoch auch die Energie der Zustände des sekundären Raumes beeinflußt, und die Konvergenz der Störungsentwicklung beeinträchtigt. Daher müssen in der EVSH-Methode Korrekturen 3. Ordnung berücksichtigt werden, um dieselbe Genauigkeit wie mit der CASPT2 zu erzielen [52].
Die CASPT2-Methode existiert inzwischen als Programm-Paket MOLCAS [53] und hat daher zahlreiche Verwendung erfahren. Es zeigt sich aber, daß die CASPT2-Ergebnisse nicht ganz chemische Genauigkeit erreichen. Eine Erweiterung der Ordnung zur CASPT3 wurde in von Werner [54] in das Programmpaket MOLPRO [55] der intern kontrahierten SD-MRCI integriert. Um Orthogonalisierungsprobleme zu vermeiden, werden dabei - anders als in der ursprünglichen CASPT2 - nur die Doppelanregungen intern kontrahiert (vgl. Abschnitt 3.2.3). Die Korrelationsenergie in 3. Ordnung ist durch

$$E^{(3)} = \langle \Phi^{(0)} + \Phi^{(1)} | \hat{H} - E_0 - E^{(1)} | \Phi^{(0)} + \Phi^{(1)} \rangle \tag{4.69}$$

mit

$$E_0 + E^{(1)} = \langle \Phi^{(0)} | \hat{H} | \Phi^{(0)} \rangle \tag{4.70}$$

gegeben, so daß die Matrixelemente $\langle \Phi^{(1)} | \hat{H} - E_0 - E^{(1)} | \Phi^{(1)} \rangle$ im V_{SD}-Raum berechnet werden müssen. Die darin enthaltenen nichtdiagonalen Blöcke müssen nur einmal bestimmt werden, und der numerische Aufwand ist daher vergleichbar mit einem Iterationsschritt der SD-MRCI.
Ein Vergleich von CASPT2 und CASPT3 zeigt, daß in fast allen Fällen die CASPT3-Ergebnisse deutlich genauer sind und an die Genauigkeit von SD-MRCI-Rechnungen heranreichen. Mit zunehmender Größe des Referenzraumes konvergieren die Energien der CASPT3 schneller als die der CASPT2, aber langsamer als die der SD-MRCI gegen das entsprechende FCI-Resultat [54].
Im allgemeinen sind die CASPT2- und CASPT3-Energien nicht exakt extensiv, d.h. die Energie zweier weit voneinander getrennter Molekülfragmente A und B ist selbst dann nicht identisch mit der Summe der Energien der separaten Fragmente, wenn das für die Referenzfunktion gilt. Die Ursache dafür liegt in den Projektionsoperatoren in $\hat{H}_0$, die dazu führen, daß $\hat{H}_0(AB) \neq \hat{H}_0(A) + \hat{H}_0(B)$ und somit $|\Phi^{(1)}(AB)\rangle \neq |\Phi^{(0)}(A)\rangle|\Phi^{(1)}(B)\rangle + |\Phi^{(1)}(A)\rangle|\Phi^{(0)}(B)\rangle$ ist [56]. Allerdings sind diese Fehler in der Extensitivität offenbar sehr gering. Die CASPT2-Methode gilt deshalb als extensiv. Aufgrund des für die Extensivität notwendigen vollständigen Referenzraumes wächst der numerische Aufwand aber exponentiell mit der Anzahl der aktiven Elektronen.

Kapitel 5

Näherungen zur SD-MRCI

In Abschnitt 4.2.2 wurde festgestellt, daß Einfachanregungen in der Møller-Plesset-Störungsrechnung aufgrund des Brillouin-Theorems erst in der 4. Ordnung der Störungsrechnung zur Energie beitragen. In der Multi-Referenz-Störungsrechnung ändert sich dies insofern, als Einfachanregungen bereits im Referenzraum enthalten sein können. Betrachtet man insbesondere eine Multi-Referenz-Störungsentwicklung, bei der sämtliche Einfachanregungen und Zweifachanregungen zum Hartree-Fock-Zustand im Referenzraum enthalten sind, so ist der Referenzraum identisch mit dem Hilbertraum einer SDCI-Rechnung bezüglich des Hartree-Fock-Zustandes (Tabelle 5.1). Die Störungskorrekturen 2. und höherer Ordnung der MRPT können dann als Korrekturen zur SDCI aufgefaßt werden.

Tabelle 5.1: MRPT(2)-Matrixelemente
$|S\rangle$, $|D\rangle$, $|T\rangle$, $|Q\rangle$ stehen für Einfach-, Zweifach- Dreifach- und Vierfachanregungen zum Hartree-Fock-Zustand. Der linke obere Quadrant sei der (vollständige) Referenzraum der MRPT. Die darin vorkommenden Matrixelemente werden sowohl in der Störungsrechnung bis zur 1. Ordnung. (vgl. Anhang, Gl. (D.32)) als auch der SDCI berücksichtigt. Die restlichen Matrixelemente entstammen der 2. Ordnung Störungsrechnung, wobei aus dem rechten unteren Quadranten nur die Diagonalelemente für die Energienenner benötigt werden.

	$\|\Psi^0\rangle$	$\|S\rangle$	$\|D\rangle$	$\|T\rangle$	$\|Q\rangle$
$\langle\Psi^0\|$	$\langle\Psi^0\|\hat{H}\|\Psi^0\rangle$	0	$\langle\Psi^0\|\hat{V}\|\Psi^0\rangle$	0	0
$\langle S\|$	0	$\langle S\|\hat{H}\|S\rangle$	$\langle S\|\hat{V}\|D\rangle$	$\langle S\|\hat{V}\|T\rangle$	0
$\langle D\|$	$\langle D\|\hat{V}\|\Psi^0\rangle$	$\langle D\|\hat{V}\|S\rangle$	$\langle D\|\hat{H}\|D\rangle$	$\langle D\|\hat{V}\|T\rangle$	$\langle D\|\hat{V}\|Q\rangle$
$\langle T\|$	0	$\langle T\|\hat{V}\|S\rangle$	$\langle T\|\hat{V}\|D\rangle$	$\langle T\|\hat{H}_0\|T\rangle$	0
$\langle Q\|$	0	0	$\langle Q\|\hat{V}\|D\rangle$	0	$\langle Q\|\hat{H}_0\|Q\rangle$

Tabelle 5.2: SD-MRCI-Matrixelemente

Besteht der Referenzraum der SD-MRCI ebenfalls aus dem Hartree-Fock-Zustand und allen Einfach- und Zweifachanregungen dazu, dann beinhaltet die SD-MRCI alle Matrixelemente im rechten unteren Quadraten, wogegen die MRPT(2) (Tabelle 5.1) nur die Diagonalelemente berücksichtigt.

	$\|\Psi^0\rangle$	$\|S\rangle$	$\|D\rangle$	$\|T\rangle$	$\|Q\rangle$
$\langle\Psi^0\|$	$\langle\Psi^0\|\hat{H}\|\Psi^0\rangle$	0	$\langle\Psi^0\|\hat{V}\|\Psi^0\rangle$	0	0
$\langle S\|$	0	$\langle S\|\hat{H}\|S\rangle$	$\langle S\|\hat{V}\|D\rangle$	$\langle S\|\hat{V}\|T\rangle$	0
$\langle D\|$	$\langle D\|\hat{V}\|\Psi^0\rangle$	$\langle D\|\hat{V}\|S\rangle$	$\langle D\|\hat{H}\|D\rangle$	$\langle D\|\hat{V}\|T\rangle$	$\langle D\|\hat{V}\|Q\rangle$
$\langle T\|$	0	$\langle T\|\hat{V}\|S\rangle$	$\langle T\|\hat{V}\|D\rangle$	$\langle T\|\hat{H}\|T\rangle$	$\langle T\|\hat{V}\|D\rangle$
$\langle Q\|$	0	0	$\langle Q\|\hat{V}\|D\rangle$	$\langle Q\|\hat{V}\|T\rangle$	$\langle Q\|\hat{H}\|Q\rangle$

Eine andere Sichtweise ist möglich, wenn man den Referenzraum der MRPT identisch mit dem der SD-MRCI-Rechnung wählt. Dann stellt die MRPT 2. Ordnung einer Näherung zur SD-MRCI dar, die darin besteht, daß Nebendiagonalelemente im externen Raum weggelassen werden (vgl. Tabelle 5.1 und 5.2). Dadurch reduziert sich der numerische Aufwand erheblich.

5.1 Shavitts A_k und B_k Methode

Störungstheoretische Verfahren in obigen Sinne gaben Gershgorin und Shavitt [57] schon früh mit der A_k- und B_k-Methode an. Dazu wird der Gesamt-Hilbert-Raum in zwei zueinander orthogonale Subräume zerlegt. Diese Partitionierung erfolgt *konfigurationsbasiert*, indem einige Konfigurationen für den Referenzraum (P-Raum) ausgewählt werden, wogegen die restlichen Konfigurationen den komplimentären Korrelationsraum (Q-Raum) bilden.

Die A_k-Methode besteht darin, daß der auf den P-Raum projezierte Hamilton-Operator in der Basis des Referenzraumes exakt diagonalisiert wird und Energiebeiträge aus dem Korrelationsraum (Q-Raum) in 2. Ordnung Brillouin-Wigner-MRPT (Anhang, Gl. (D.12)) berücksichtigt werden:

$$E = \underbrace{\langle\Phi^0|\hat{H}|\Phi^0\rangle}_{E^{(0)}+E^{(1)}} + \sum_{l\in Q} \frac{\langle\Phi^0|\hat{H}|\Psi_l^0\rangle\langle\Psi_l^0|\hat{H}|\Phi^0\rangle}{E - E_l^0}. \tag{5.1}$$

Hierbei ist $|\Phi^0\rangle$ eine Eigenfunktion des Referenzraumes. Korrekturen zur Wellenfunktion lauten in 1. Ordnung:

$$|\Phi^1\rangle = |\Phi^0\rangle + \sum_{l\in Q} \frac{|\Psi_l^0\rangle\langle\Psi_l^0|\hat{H}|\Phi^0\rangle}{E - E_l^0}. \tag{5.2}$$

Die A_k-Methode ist demnach wie die CASPT2 eine zustandsspezifische Störungsentwicklung. Sie verwendet jedoch keine intern kontrahierte Basis für den externen Raum sondern die gesamte orthogonale Basis des Korrelationsraumes.
Über einen iterativen Prozeß gelangt man zur B_k-Näherung. Darin wird zunächst die exakte Energie E im Nenner von (5.1) durch die Energie im P-Raum E^0 als Startwert ersetzt. Wertet man damit Gleichung (5.1) aus, so erhält man eine erste Energiekorrektur. Diese setzt man in (5.2) ein, um die korrigierte Eigenfunktion zu ermitteln. Mit der neuen Eigenfunktion und der korrigierten Energie im Nenner berechnet man im nächsten Iterationsschritt wiederum mittels (5.1) eine neue Energiekorrektur. Der Prozeß wird so lange wiederholt, bis schließlich Selbstkonsistenz in der Energie erreicht ist.
Formal ist dieses Vorgehen identisch mit der exakten Diagonalisierung des effektiven Hamilton-Operators

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_{PP} + \hat{H}_{PQ}(E - \hat{D}_{QQ})^{-1}\hat{H}_{QP}, \tag{5.3}$$

wobei $\hat{D}_{QQ}$ hier nur den diagonalen Anteil von $\hat{H}_{QQ}$ in Gleichung (4.10) meint. Die B_k-Methode konvergiert also in die exakten Eigenzustände des auf die Matrixelemente der 2. Ordnung Störungsrechnung beschränkten Hamilton-Operators (5.3). Wenn der Referenzraum der B_k-Methode identisch mit dem Referenzraum einer SD-MRCI gewählt wird, so ist die B_k-Methode in diesem Sinne die bestmögliche Näherung in 2. Ordnung Störungsrechnung zu dieser SD-MRCI.
Gegenüber der A_k-Methode ist der wesentliche Effekt der B_k-Methode die durch die Iteration bewirkte Relaxation der Entwicklungskoeffizienten im P-Raum unter Einfluß des Q-Raumes aufgrund der Selbstkonsistenzbedingung. Eine genaue Analyse zeigt, daß die in der B_k-Methode berücksichtigten Beiträge aus der Relaxation des P-Raumes von gleichrangiger Wichtigkeit wie die Störungskorrekturen 2. Ordnung des Q-Raumes sind [58]. Derartige Feed-Back-Effekte sollten daher unbedingt hinzugenommen werden.
Die iterative Lösung von Gleichung (5.2) mit der B_k-Methode unterscheidet sich grundsätzlich von der iterativen Lösung des Gleichungsystems (4.66) in der CASPT2. Letztere ist notwendig, wenn man im Hamilton-Operator $\hat{H}_0$ (4.61) auch Nebendiagonalelemente der Fock-Matrix im externen Raum berücksichtigt, weil das Gleichungssystem dann nicht entkoppelt. Sie führt aber zu keiner Relaxation im P-Raum. In der B_k-Methode dagegen besteht $\hat{H}_0$ nur aus den Diagonalelementen, und die Iteration ist für die Selbstkonsistenz der Brillouin-Wigner-Entwicklung notwendig.

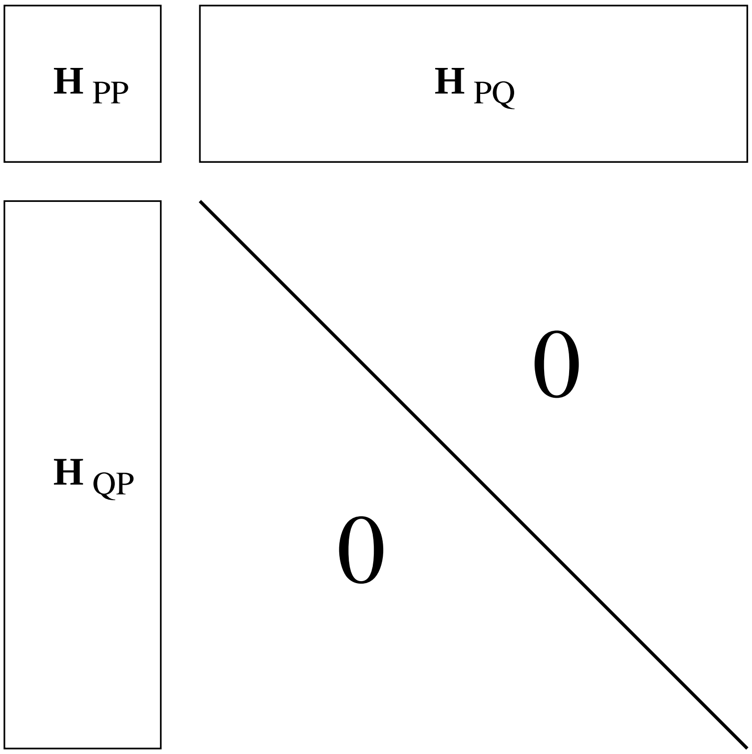

Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der im B_k-Hamilton-Operator berücksichtigten Matrixelemente.

Je nach der Wahl der Energie im Nenner von (5.2) kann die A_k- und B_k-Methode im Sinne einer Brillouin-Wigner- oder einer extensiven Rayleigh-Schrödinger-Entwicklung verwendet werden. Die eigentliche iterative B_k-Methode ist jedoch aufgrund der Brillouin-Wigner-Entwicklung nicht extensiv.
Der Rechenaufwand der A_k- und B_k-Methode wächst gegenüber einer SD-MRCI mit vergleichbarem Referenzraum, die nach Gleichung (3.69) proportional zu $N_{ref}\ n_e^2 K^4$ skaliert, lediglich mit

$$A_k, B_k \propto N_{ref}\ n_e^2 K^2, \tag{5.4}$$

weil nur die Diagonalelemente der Doppelanregungen bezogen auf den Referenzraum berücksichtigt werden (siehe Tabelle 5.1 und 5.2).
Die A_k- und B_k-Methode wurden (mit einigen Varianten) in vielen Anwendungen mit unterschiedlichen Referenzräumen benutzt. Eine Übersicht hierzu gibt [59]. Insbesondere fanden sie Verwendung in Konfigurationsauswahlschemata (Abschnitt 5.2) zur Abschätzung der Energiebeiträge einzelner Konfigurationen in der CI-Entwicklung [9], [60]. Daneben werden sie benutzt, um näherungsweise natürliche Orbitale

zu bestimmen [9], [61], um Effekte höherer Anregungen zur Verbesserung der Extensivität in der SDCI(TQ) zu berücksichtigen [59] und um molekulare Eigenschaften zu berechnen [62], [63], [64]. Während die Energiekorrekturen der A_k- und B_k-Methode von vergleichbarer Qualität sind, hat die B_k Wellenfunktion einen deutlich besseren Überlapp mit der exakten Eigenfunktion als die A_k-Wellenfunktion [57]. Deshalb werden die Erwartungswerte molekularer Größen fast ausschließlich mit der B_k-Methode bestimmt.

5.2 Individuell selektierende MRD-CI

Die individuell selektierende MRD-CI [65], [66] ist ein konfigurationsbasiertes Auswahlschema, das einerseits als Näherung für das SD-MRCI-Verfahren eine Zwischenposition zwischen der A_k- und der B_k-Methode einnimmt, andererseits aber auch die Abschätzung einer FCI-Rechnung erlaubt[1]. Sie besteht aus folgenden Schritten: Zunächst wird ein kleiner Referenzraum $\{m\}$ ausgewählt, der die dominanten (main) Konfigurationen $|\Psi_m\rangle$ enthält[2]. Wie bei der A_k- und B_k-Methode wird der Hamilton-Operator in diesem Referenzraum exakt diagonalisiert. Der Energieeigenwert sei mit $E(\Phi_0)$ und der zugehörige Eigenzustand mit $|\Phi_0\rangle$ bezeichnet. Danach werden sämtliche Unterräume aus den Referenzkonfigurationen und jeweils einer zusätzlichen Einfach- oder Doppelanregung i (relativ zum Referenzraum) gebildet, und die Energieeigenwerte E_i und Eigenfunktionen

$$|\Phi_i\rangle = \sum_m c_m^0 |\Psi_m\rangle + c_i^0 |\Psi_i\rangle \tag{5.5}$$

des Hamilton-Operators in diesen Unterräume bestimmt. Das erfolgt, indem sukzessive die Eigenwertprobleme

$$\begin{pmatrix} \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle & \langle\Phi_0|\hat{H}|\Psi_i\rangle \\ \langle\Psi_i|\hat{H}|\Phi_0\rangle & \langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_i\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_i^0 \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} 1 \\ c_i^0 \end{pmatrix} \tag{5.6}$$

gelöst werden. Die Energie E_i ist gegeben durch die niedrigere Lösung des zugehörigen charakteristischen Polynoms. Setzt man sie in die untere der beiden Gleichungen (5.6) ein, so kann man den Koeffizienten c_i^0 bestimmen zu:

$$c_i^0 = \frac{\langle\Psi_i|\hat{H}|\Phi_0\rangle}{E_i - \langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_i\rangle}. \tag{5.7}$$

[1] In der ursprünglichen Programmversion wurden nur Doppelanregungen bezüglich der selektierten Referenzfunktionen in der CI-Entwicklung berücksichtigt. Daraus hat sich die verkürzte Bezeichnung MRD-CI für dieses Verfahren ergeben.

[2] Hierbei können für eine bessere Konvergenz zusätzlich approximative natürliche Orbitale generiert werden.

Diesen kann man nun in der ersten Gleichung von (5.6) einsetzen:

$$E_i = \underbrace{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}_{E(\Phi_0)=E^{(0)}+E^{(1)}} + \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{E_i - \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle}. \tag{5.8}$$

Somit ist die Energiekorrektur $\Delta E_i = E_i - E(\Phi_0)$ äquivalent zur 2. Ordnung Multi-Referenz-Brillouin-Wigner-Störungsrechnung, in der bekanntlich nur Einfach- und Zweifachanregungen bezüglich des Referenzraumes Beiträge liefern.

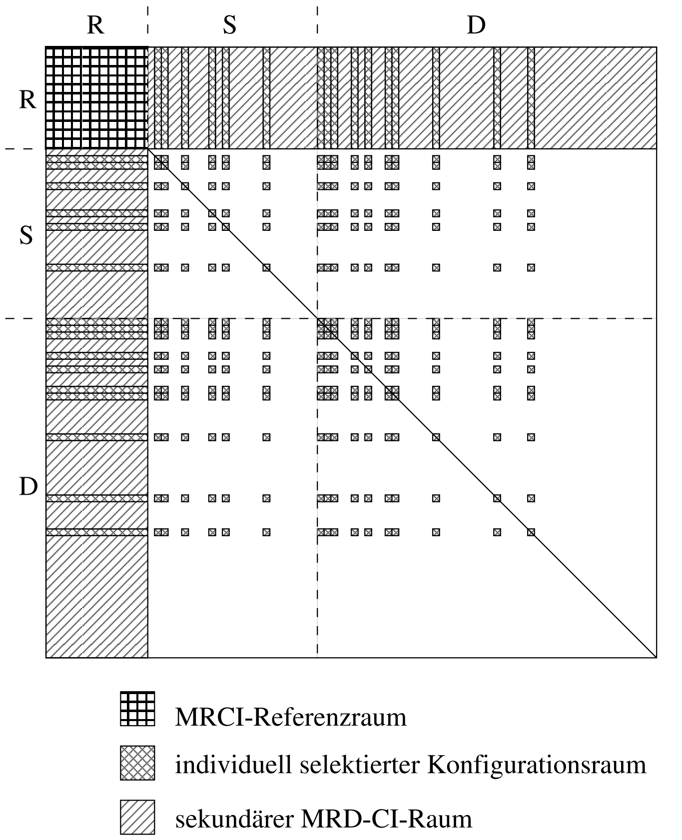

Abbildung 5.2: Partitionierung des SD-MRCI-Hilbert-Raumes im MRD-CI-Verfahren: Die Konfigurationen werden anhand eines Selektionskriteriums individuell für die CI-Entwicklung ausgewählt. Alle übrigen, sekundären Konfigurationen des Hilbert-Raumes werden störungsmäßig behandelt.

Im Selektionschritt werden nun diejenigen Einfach- bzw. Doppelanregungen $|\Psi_s\rangle$ ausgewählt (selected), die eine Energieabsenkung ΔE_i größer als eine vorgebene Schranke T bewirken. Sie bilden den $\{s\}$-Raum und werden in einer anschließenden CI-Rechnung voll berücksichtigt. Dagegen gehen die übrigen (remaining) Einfach- und Doppelanregungen $|\Psi_r\rangle$, die den Restraum $\{r\}$ bilden, nur durch ihre Korrekturen in 2. Ordnung Störungsrechnung ein (siehe Abb. 5.2). Es wird also angenommen, daß das in der CI-Rechnung bestimmte relative Gewicht der $|\Psi_m\rangle$ und $|\Psi_s\rangle$ Konfigurationen kaum durch die unberücksichtigten Konfigurationen $|\Psi_r\rangle$ verändert wird.
Die MRD-CI-Wellenfunktion lautet daher (in Abhängigkeit von der Energieschranke)

$$|\Phi(T)^{MRD-CI}\rangle = \sum_m c_m(T)|\Psi_m\rangle + \sum_s c_s(T)|\Psi_s\rangle + \sum_r c_r^0|\Psi_r\rangle, \tag{5.9}$$

wobei $c_m(T)$ und $c_s(T)$ der (abgeschnittenen) CI-Rechnung entstammen und c_r^0 aus dem Selektionsschritt. Für die Energie gilt entsprechend

$$E(T)^{MRD-CI} = E_{ms}(T) + \sum_r \Delta E_r(T). \tag{5.10}$$

Hier ist E_{ms} die CI-Energie im $\{m\} \cup \{s\}$-Raum.
Der Selektionprozeß kann mit sinkendem T mehrfach wiederholt werden, um daraus eine Extrapolation für $T \to 0$ abzuleiten. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten: In der ersten Version beläßt man den $\{m\}$-Raum unverändert, so daß sich nur die Grenze zwischen dem $\{s\}$-Raum und dem $\{r\}$-Raum durch die veränderte Schranke T verschiebt. Aus der Extrapolation für $T \to 0$ erhält man dann eine Näherung für eine SD-MRCI-Rechnung mit Referenzraum $\{m\}$. In dieser Form besitzt die MRD-CI ein Skalierungsverhalten, das irgendwo zwischen der A_k-Methode (5.4) und dem SD-MRCI-Verfahren (3.69) liegt.
In der anderen Version läßt man bei der Iteration mit sinkendem T eine Vergrößerung des Referenzraumes $\{m\}$ (z.B. durch Hinzunahme des $\{s\}$-Raumes aus dem vorhergehenden Schritt) zu. Dadurch werden sukzessive immer höhere Anregungen bezüglich des ursprünglichen Referenzraumes in der CI-Entwicklung berücksichtigt, und der Limes $T \to 0$ stellt eine Abschätzung des FCI-Ergebnisses dar. Allerdings skaliert das Verfahren in diesem Fall exponentiell.
Die Wahl des Anfangsreferenzraumes erfolgt in beiden Versionen zumeist nicht aufgrund physikalischer Überlegungen. Vielmehr wird einfach eine SDCI-Rechnung (relativ zum Hartree-Fock-Zustand) als Selektionsschritt vorausgeschickt, um dann entweder alle Konfigurationen auszuwählen, die eine Energieschranke (in der Größenordnung $\tilde{T} \approx 1-100\mu H$) überschreiten [66], oder deren Koeffizientenquadrat größer als ca. 0.001 ist [64].
Aufgrund des Brillouin-Theorems kann die Energieselektion aber bewirken, daß keine Einfachanregungen bezüglich des Hartree-Fock-Zustandes im Anfangsreferenzraum enthalten sind.

Daneben wird z.B. bei der Berechnung der Energieoberfläche eines Moleküls möglicherweise für jede geometrische Anordnung ein anderer Satz an Referenzfunktionen ausgwählt. Die Energieoberfläche ist dementsprechend nicht differenzierbar und wird erst mit abnehmenden T zunehmend glatt, so daß deutliche Verschiebungen in der Lage der Extrema auf der Energieoberfläche auftreten können [67]. Obwohl die Energie-Extrapolation $T \rightarrow 0$ für viele Beispielsysteme [65], [66] gut funktioniert, sind daher auch unzulängliche Resultate zu erwarten und bekannt.
Die MRD-CI ist wie die A_k-Methode ein *individualisiertes Selektionsverfahren*, d.h. der Einfluß jeder einzelnen Konfigurationen außerhalb der Referenzraumes wird separat berechnet und als Selektionskriterium verwendet[3]. Dabei wird eine unstrukturierte Auswahl getroffen, wie sie in Abbildung 5.2 dargestellt ist. Für die CI-Rechnung ist deshalb eine aufwendige Buchführung über die zu berücksichtigenden Konfigurationen und deren Matrixelemente erforderlich.
Die Restkonfigurationen werden analog zur A_k-Methode als störungstheoretische Korrektur berücksichtigt, die nicht auf den Referenzraum zurückwirkt. Dabei werden in der MRD-CI dieselben Matrixelemente wie in der A_k- und B_k-Methode benötigt. Durch die CI-Rechnung im $\{m\} \cup \{s\}$-Raum wird aber anders als in der A_k Methode eine Relaxation der Referenzraumkoeffizienten c_m^0 durch die zusätzlich ausgewählten Konfigurationen des $\{s\}$-Raumes ermöglicht. Diese Relaxation kann jedoch nicht so effektiv wie die der B_k-Methode sein, wodurch die Selbstkonsistenz alle Testkonfigurationen auf den Referenzraum zurückwirken.
Die Wellenfunktion (5.9) der MRD-CI kann leicht genutzt werden, um molekulare Eigenschaften direkt zu bestimmen. Ebenso können mit dieser Methode gleich die angeregten Zustände derselben Symmetrie mitbestimmt werden. Hierfür ist lediglich wichtig, daß die Anzahl der Referenzkonfigurationen hinreichend groß ist, um eine realistische Beschreibung der angeregten Zustände zu ermöglichen.
Aufgrund ihrer Verfügbarkeit als Programmpaket stellt die MRD-CI derzeit eine der wenigen Standardmethoden für Energieoberflächen, Frequenzen und anharmonische Korrekturen für Moleküle mit vielen Freiheitgraden in der CI-Entwicklung dar.

5.3 Basis Set Reduction im Hilbert Raum

Die Basis-Set-Reduction-Methode (BSR) [2] stellt eine zur B_k-Methode analoge Formulierung der MRPT dar. Ihr Name beruht auf der Intention, die variationellen Freiheitsgrade gegenüber der SD-MRCI auf den Valenzraumanteil der Vielteilchenbasis zu beschränken, wobei dieselbe energetische Hierarchie der Obitale wie in der EVSH-Methode angenommen (vgl Abb. 4.1) wird. Dazu wird im Gegensatz zur

[3] Demgegenüber werden in der B_k-Methode durch das iterative Vorgehen mehrere Konfigurationen quasi simultan als Gruppe betrachtet. Deshalb bezeichnet man die B_k-Methode auch als *Gruppen-Selektionsverfahren*.

B_k-Methode und zur MRD-CI der Vielteilchen-Hilbertraum orbitalbasiert zerlegt. Das bedeutet, daß zunächst der Orbitalraum in einen primären Orbitalraum (z.B. die Valenzorbitale) und einen sekundären Orbitalraum geteilt wird. Daraus ergibt sich eine entsprechende Zerlegung des Konfigurationsraumes, wobei der P-Raum aus allen (zugelassenen) Konfigurationen $|\Psi_p\rangle$[4] mit auschließlich primären Orbitalen besteht. Alle übrigen Konfigurationen $|\Psi_q\rangle$ gehören zum Q-Raum (sekundärer Raum) und werden nur störungsmäßig berücksichtigt.
Im Prinzip geht das BSR-Verfahren auf die iterative Lösung der MRPT von Löwdin zurück (vgl. Seite 31f). Allerdings wird in der BSR das Gleichungssystem (4.15) näherungsweise in unabhänige Gleichungen zerlegt, indem alle Nichtdiagonalelemente in $\mathbf{H}_{QQ}$ weggelassen werden. Dadurch können die Konfigurationen des Q-Raumes einzeln betrachtet werden. Diese Vorgehen entspricht der Beschränkung auf die 2. Ordnung Brillouin-Wigner-Störungsrechnung in der B_k-Methode.
Außerdem wird bei der Formulierung des BSR-Algorithmus das P-Raum-Vielteilchen-Feld $\hat{P}\hat{H}|\Phi\rangle$ verwendet, das in einen primären und einen sekundären Anteil zerlegt werden kann:

$$\begin{aligned}\mathbf{\Omega}_P &:= \langle\Psi_P|\hat{H}|\Phi\rangle \\ &= \langle\Psi_P|\hat{H}|\Phi^{(P)}\rangle + \langle\Psi_P|\hat{H}|\Phi^{(Q)}\rangle \\ &= \sum_p C_p\langle\Psi_P|\hat{H}|\Psi_p\rangle + \sum_q C_q\langle\Psi_P|\hat{H}|\Psi_q\rangle \\ &= \mathbf{\Omega}_P^{(P)} + \mathbf{\Omega}_P^{(Q)}. \end{aligned} \tag{5.11}$$

Dadurch kann erreicht werden, daß neben den Koeffizienten C_p nur die gleiche geringe Anzahl an Komponenten von $\mathbf{\Omega}_P^{(Q)}$ anstelle der enorm großen Anzahl der Koeffizienten C_q abgespeichert werden müssen.
Konkret besteht das BSR-Verfahren aus folgendem Vorgehen:
Zuerst wird eine Referenzfunktion

$$|\Phi^{(P)}\rangle = \sum_p C_p|\Psi_p\rangle \tag{5.12}$$

generiert, indem der P-Raum exakt diagonalisiert, d.h. das Eigenwertproblem

$$\underbrace{\mathbf{H}_{PP}\mathbf{C}_P}_{\mathbf{\Omega}_P^{(P)}} = E^{(0)}\mathbf{C}_P \tag{5.13}$$

gelöst wird. Der Vektor der linken Seite ist bestimmt durch den primären Anteil von $\mathbf{\Omega}_P$. Für den sekundären Anteil des P-Raum-Vielteilchen-Feldes benötigt man die

[4] $|\Psi_p\rangle$ steht für die einzelnen Konfigurationen, wohingegen $|\Psi_P\rangle$ den Vektor bestehend aus diesen Konfigurationen bezeichnet.

Koeffizienten C_q.
Dazu löst man im zweiten Schritt sukzessive für jede einzelne sekundäre Konfiguration $|\Psi_q\rangle$ das Eigenwertproblem

$$\begin{pmatrix} \langle\Phi^{(P)}|\hat{H}|\Phi^{(P)}\rangle & \langle\Phi^{(P)}|\hat{H}|\Psi_q\rangle \\ \langle\Psi_q|\hat{H}|\Phi^{(P)}\rangle & \langle\Psi_q|\hat{H}|\Psi_q\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ C_q \end{pmatrix} = (E^{(0)} + \delta E_q) \begin{pmatrix} 1 \\ C_q \end{pmatrix} \tag{5.14}$$

und addiert jeweils sofort den Beitrag

$$\mathbf{\Omega}_P^{(q)} = C_q \langle\Psi_P|\hat{H}|\Psi_q\rangle \tag{5.15}$$

zum sekundären Anteil des P-Raum-Vielteilchen-Feldes

$$\mathbf{\Omega}_P^{(Q)} = \sum_q \mathbf{\Omega}_P^{(q)} \tag{5.16}$$

hinzu. Ebenso werden Beiträge der einzelnen sekundären Konfigurationen zur Energie

$$E^{(Q)} = \sum_q E^{(q)} = \sum_q C_q^2 \langle\Psi_q|\hat{H}|\Psi_q\rangle \tag{5.17}$$

und zur Norm

$$N^{(Q)} = \sum_q N^{(q)} = \sum_q C_q^2 \tag{5.18}$$

sofort aufsummiert.
Anschließend wird im dritten Schritt die primäre Wellenfunktion $|\Phi^{(P)}\rangle$ in Gegenwart des sekundären Feldes relaxiert, indem $\mathbf{C}_P^{(n)}$ über das nichtlineare Eigenwertproblem

$$\mathbf{H}_{PP}\mathbf{C}_P^{(n)} + \mathbf{\Omega}_P^{(Q)} = E^{(n)}\mathbf{C}_P^{(n)} \tag{5.19}$$

neu bestimmt wird.
Die gesamte Energie mit der relaxierten Wellenfunktion $|\Phi_{(n)}^{(P)}\rangle = \sum_p C_p^{(n)}|\Psi_p\rangle$ lautet

$$E_{BSR} = \langle\Phi^{(P)} + \Phi^{(Q)}|\hat{H}|\Phi^{(P)} + \Phi^{(Q)}\rangle = \frac{E^{(n)} + \mathbf{C}_P\mathbf{\Omega}_P^{(Q)} + E^{(Q)}}{|\mathbf{C}_P|^2 + N^{(Q)}}. \tag{5.20}$$

Dieses Vorgehen entspricht konzeptionell einer Iteration der zustandsspezifischen brillouin-wigner-artigen B_k-Methode. Weitere Iterationen sind möglich, indem mit der jeweiligen relaxierten Wellenfunktion die Schritte zwei und drei wiederholt werden. Dadurch ergäbe sich der entsprechende exakte Eigenzustand und Eigenwert des B_k-Hamilton-Operators (5.3), der sich bekanntermaßen auf die in Abbildung 5.1 schematisch dargestellten Matrixelemente beschränkt. Somit skaliert das BSR-Verfahren also wie die B_k-Methode (Gl. (5.4)).
In der Praxis zeigte sich bisher, daß die BSR-Energie bereits nach dem ersten Relaxationschritt nur um Bruchteile von milli-Hartree von der auskonvergierten B_k-Energie

abweicht [68]. Deshalb wird die BSR bereits nach der ersten Relaxation beendet. Der dabei entstehende Fehler ist offensichtlich geringer als der Fehler, der durch die Beschränkung auf die 2. Ordnung in der Störungsentwicklung entsteht. Angesicht des numerischen Aufwandes und der geringen zu erwartenen Verbesserungen macht das Auskonvergieren also keinen Sinn.
Sowohl die MRD-CI als auch CASPT2 beinhalten keinen Relaxationschritt sondern lediglich A_k-artige Energiekorrekturen. In Zusammenhang mit der B_k-Methode wurde aber schon darauf hingeweisen, daß der Relaxationseffekt im P-Raum von gleicher Wichtigkeit wie die Störungsbeiträge des sekundären Raumes ist. Vergleicht man Energierechnungen mit und ohne Relaxationschritt, so wird durch die Hinzunahme der Relaxation chemische Genauigkeit bereits für einen erheblich kleineren P-Raum erreicht [68]. Da der numerische Aufwand aber stark von der Größe des P-Raumes abhängt, ermöglicht der Relaxationsschritt in der BSR das Erreichen der gewünschten Genauigkeit bei deutlich geringerem Aufwand. Ist die primäre Wellenfunktion allerdings bereits ziemlich genau, so liefert der Relaxationsschritt keine wesentliche Verbesserung gegenüber dem störungskorrigierten Ergebnis. Dementsprechend nimmt die Bedeutung des Relaxationschrittes mit zunehmender Größe des P-Raumes ab.
Die explizite Konstruktion des effektiven Hamilton-Operators in der EVSH-Methode beinhaltet zwar die Relaxation der Wellenfunktion, ist aber - insbesondere bei Berücksichtigung der Drei-Elektronen-Terme - sehr aufwendig und nur für kleine P-Räume möglich. In der BSR wird deshalb die Konstruktion des effektiven Hamilton-Operators vermieden, indem der Vielteilchen-Zustand im sekundären Raum näherungsweise bestimmt und dessen Beitrag $\mathbf{\Omega}_P$ zum Vielteilchen-Feld ausgewertet wird[5].
Die BSR vermeidet die Hauptschwierigkeiten der MRPT: das Intruder-State-Problem und das Level-Crossing-Problem. Aufgrund der Brillouin-Wigner-Störungsentwicklung steht nämlich stets (d.h. auch für angeregte Zustände) die volle Vielteilchenenergie im Energienenner, die deutlich unter dem niedrigsten Energieniveau des sekundären Raumes liegt. Daher kommt die BSR-Methode ohne die Forderung einer Quasientartung des Referenzraumes oder eines Level-Shifts aus. Ebenso erfordert sie auch nicht die Vollständigkeit des Referenzraumes.

[5] Beim Vergleich mit der EVSH-Methode zeigt die Entwicklung der BSR-Wellenfunktion nach $(E_{BSR} - \langle\Psi_q|\hat{H}|\Psi_q\rangle)$ mit anschließender Näherung der Energienenner im Sinne der quasi-entarteten Störungstheorie, daß neben den Zwei-Elektronen-Termen auch die Drei-Elektronen-Terme der EVSH-Methode im BSR-Verfahren enthalten sind. Die Zwei-Elektronen-Terme beruhen auf Doppelanregungen in den sekundären Raum, wogegen die Drei-Elektronen-Terme durch Einfach-Anregungen in den sekundären Raum (vgl Fußnote4.54 auf Seite 40) entstehen. Sowohl formale Argumente [58] als auch numerische Ergebnisse mit dem BSR-Verfahren [68] weisen nach, daß diese Zwei- und Drei-Elektronen-Terme in der Multi-Referenz-Störungstheorie Beiträge von gleicher Wichtigkeit zur Korrelationsenergie liefern.

Als Folge der Brillouin-Wigner-Störungsentwicklung muß aber in Kauf genommen werden, daß das BSR-Verfahren nicht extensiv ist[6]. Darüber hinaus ist das BSR-Verfahren wie die B_kMethode und die MRD-CI nicht invariant gegenüber Orbitaltransformationen. Das beruht darauf, daß die Diagonalelemente des sekundären Raumes, die als Energien der sekundären Konfigurationen in die Energienenner eingehen, sich bei Orbitaltransformationen verändern.

Untersuchungen zur Orbitalabhängigkeit wurden in [68] durchgeführt. Um eine möglichst schnell konvergierende Störungsreihe zu bekommen, wurden dabei für den primären Raum stets natürliche Orbitale generiert. Für den sekundären Raum wurden dagegen unterschiedliche Orbitalbasissätze verwendet. Im Falle von natürlichen Orbitalen ist eine starke Kopplung der Orbitale im sekundären Raum zu erwarten, wogegen SCF-artige Orbitale im sekundären Raum am stärksten entkoppeln sollten. Dementsprechend zeigen natürliche Orbitale die größte und SCF-artige Orbitale die kleinste Besetzung. Die absoluten Fehler der Energiekorrektur hängen deutlich ($O(10\ mH)$) von den gewählten Orbitalen ab und sind für natürliche Orbitale am größten und für SCF-artige Orbitale am kleinsten. Bei Energiedifferenzen zeigt sich jedoch hinsichtlich der unterschiedlichen Orbitaltypen nur ein geringfügiger Unterschied vom wenigen mH.

Eine wesentliche Idee des BSR-Verfahrens ist die Reduzierung des Speicherplatzbedarfs, indem der Vektor C_Q und damit $|\Phi^{(Q)}\rangle$ nicht abgespeichert werden muß. Um diesen Vorteil zu erhalten, ist jedoch gegenüber der B_k-Methode eine weitere, im Rahmen des BSR-Verfahrens konsistente Näherung in der Dichtematrix erforderlich. Die Konstruktion der vollen Dichtematrix der B_k-Methode (in 2. Quantisierung)

$$\rho_{ij}^{B_k} = \langle \Phi^{(P)} + \Phi^{(Q)} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi^{(P)} + \Phi^{(Q)} \rangle \tag{5.21}$$

würde nämlich die Konfigurationen des sekundären Raumes untereinander koppeln und zu einem erheblichen Mehraufwand führen. Deshalb werden in Konsistenz mit der 2. Ordnung Störungsrechnung alle Nebendiagonalelemente zwischen Konfigurationen des sekundären Raumes vernachlässigt, so daß die vereinfachte Dichtematrix durch

$$\begin{aligned}\rho_{ij}^{BSR} &= \langle \Phi^{(P)} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi^{(P)} \rangle + (\langle \Phi^{(P)} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi^{(Q)} \rangle + h.c.) \\ &\quad + \delta_{ij}\ \langle \Phi^{(Q)} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi^{(Q)} \rangle \end{aligned} \tag{5.22}$$

gegeben ist und sich auf den in Abbildung 5.3 dargestellten Bereich reduziert. Trotz dieser Beschränkung ist es jedoch mit dieser Dichtematrix möglich, approximative

[6]Die Untersuchung von Atomisierungsenergien mit formal extensiven Verfahren zeigte, daß Extensivität allein systematische Abweichungen der Atomisierungsenerien nicht ausschließt [70]. Deshalb wurde die Extensivität zugunsten einer besseren Konvergenz der Störungsentwicklung in der BSR-Methode aufgegeben.

natürliche Orbitale iterativ zu bestimmen [68].

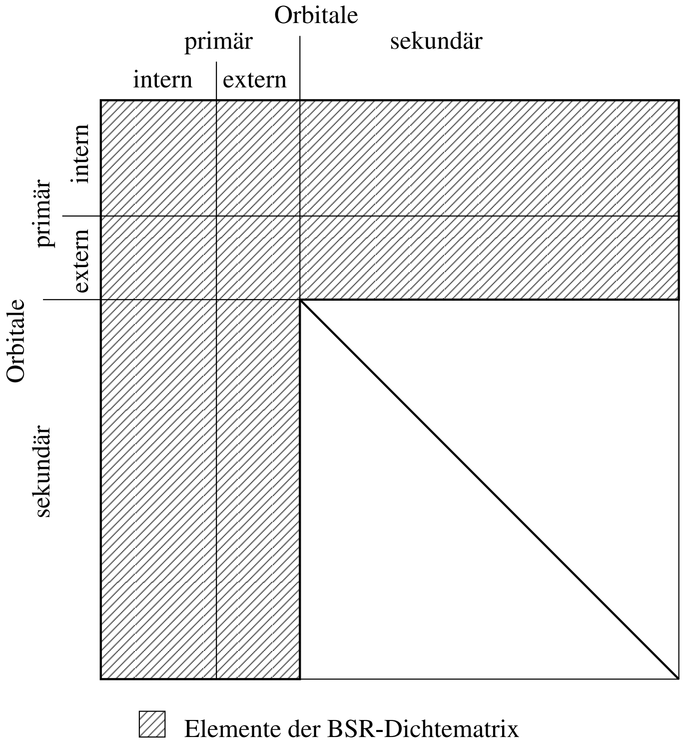

Abbildung 5.3: Einschränkung der BSR-Dichtematrix gegenüber der B_k-Dichtematrix im Orbitalraum.

Das BSR-Verfahren ist als Näherungverfahren zur SD-MRCI intendiert. Deshalb wird in der gegenwärtigen Implementierung der Konfigurationsraum des BSR-Verfahrens auf den Hilbert-Raum der entsprechenden SD-MRCI beschränkt. Der primäre Raum des BSR-Verfahrens entspricht somit dem $\{m\} \cup \{s\}$-Raum der MRD-CI. Im Gegensatz zur MRD-CI erfolgt die Partitionierung aber orbitalbasiert, so daß die Konfigurationen des primären Raumes auf systematische Weise generiert werden können (Abb. 5.4) und eine Buchführung über die benötigten Matrixelemente entfällt (vgl. Seite 53).
Die Größe des primären Raumes kann kontinuierlich zwischen dem MRCI-Referenzraum und dem Gesamt-Hilbert-Raum variiert werden (Abb. 5.4). Im letzteren Fall existiert kein störungsmäßig zu behandelnder sekundärer Raum mehr, so daß dann mit dem BSR-Verfahren das SD-MRCI-Ergebnis reproduziert wird.

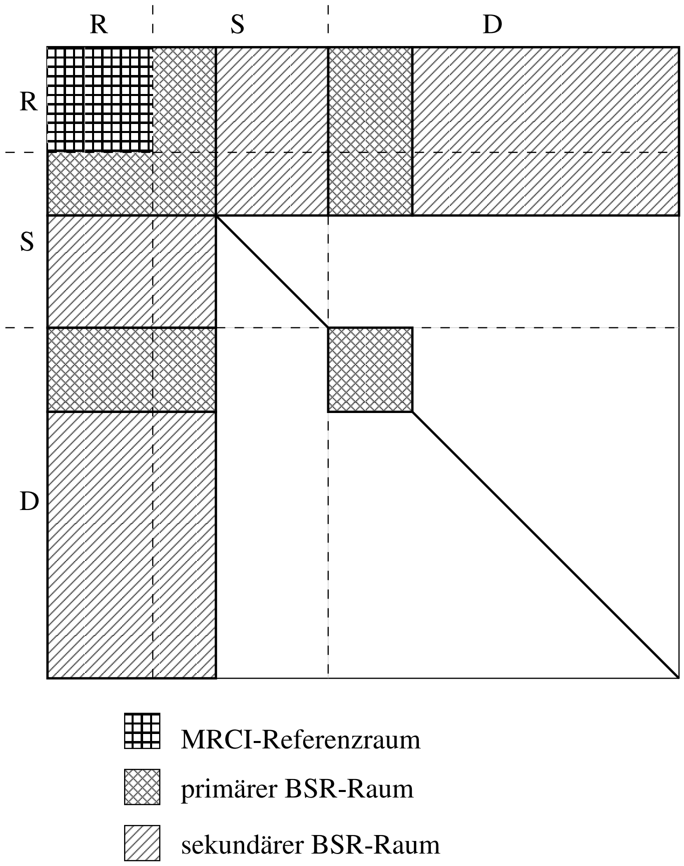

Abbildung 5.4: Partitionierung des SD-MRCI-Hilbert-Raumes im BSR-Verfahren: Für die ausgewählten primären Orbitale werden die zugehörigen, in diesem Hilbert-Raum enthaltenen Konfigurationen systematisch generiert und in der CI-Entwicklung berücksichtigt (primärer BSR-Raum). Alle übrigen Konfigurationen des Hilbert-Raumes werden störungsmäßig behandelt.

In Übereinstimmung mit der Nomenklatur bei der SD-MRCI werden alle nicht im MRCI-Referenzraum enthaltenen primären Orbitale als externe und die im Referenzraum enthaltenen als interne Orbitale bezeichnet. Die Anzahl der externen Orbitale im BSR-Verfahren kann somit zwischen Null und der Anzahl der externen MRCI-Orbitale liegen. Dadurch ist eine systematische Veränderung des exakt behandelten primären Raumes möglich, ohne daß sich die Größe des Gesamt-Hilbert-Raumes ändert.

Die Anzahl der Doppelanregungen im Gesamt-Hilbertraum beträgt nach Gleichung (3.65) ungefähr $N_{ref}\ n_e^2(K_p+K_q)$, wobei K_p für die Anzahl der primären und K_q für die Anzahl der sekundären Orbitale steht. Die Nebendiagonalmatrixelemente zwischen Doppelanregungen werden nur im primären Raum ausgewertet. Dabei können maximal zwei besetzte Orbitale durch $(K_p - n_e + 1)$ andere primäre Orbitale ersetzt werden. Der numerische Aufwand des BSR-Verfahren in dieser Form skaliert also mit

$$BSR \propto N_{ref}\ n_e^2(K_p - n_e + 1)^2(\underbrace{K_p + K_q}_{K})^2. \tag{5.23}$$

und nimmt daher nur etwa mit der 2. Potenz bei wachsendem P-Raum zu, weil die Gesamtzahl der Orbitale $K = K_p + K_q$ konstant bleibt[7].
Bisherige Untersuchungen mit dem BSR-Verfahren konzentrierten sich auf Berechnungen von Energieoberflächen und daraus resultierenden Größen [69], [68]. Die numerischen Ergebnisse zeigen für kleine Moleküle, daß für einen nur aus Valenzorbitalen gebildeten primären Raum[8] bereits die chemische Genauigkeit von 1 kcal/mol in den Energiedifferenzen mit der BSR erzielt werden kann. Die mit dem BSR-Verfahren ermittelte Energieoberfläche ist im wesentlichen nur parallelverschoben zur Energieoberfläche der SD-MRCI. Der numerische Aufwand nimmt aber im Vergleich zur SD-MRCI um zwei bis drei Größenordnungen ab. Durch die Vergrößerung des primären Raumes wird die BSR-Approximation systematisch verbessert. Das BSR-Verfahren ist also für Energieberechnungen eine sehr gute und kontrollierbare Approximation.

[7] Im Minimalfall $K_p = n_e$ reduziert sich diese Formel auf Gleichung (5.4). Für den Maximalfall $K = K_p >> n_e$ erhält man Gleichung (3.69).

[8] Es ist bekannt, daß die Einteilchen-Wellenfunktion und Einteilchen-Energie rasch mit der Anzahl der berücksichtigten Orbitale konvergiert [105]. Deshalb sollte es ausreichend sein, wenn der primäre Raum nur aus einem kleinen Anteil (typischerweise in der Größenordnung einer Double-Zeta-Basis) der Gesamtbasis ausmacht. Falls die Einteilchen-Eigenschaften des Systems nicht hinreichend von der primären Basis beschrieben werden, tragen sekundäre Orbitale deutlich zu den besetzten Orbitalen bei. Das bedeutet, daß Konfigurationen mit drei sekundären Orbitalen eine bedeutende Rolle in der CI-Entwicklung spielen würden, welche nicht in der Methode enthalten sind. Die primäre Basis muß deshalb so groß sein, daß die Hartree-Fock-Energie genügend auskonvergiert ist. Gewöhnlich reicht dafür eine Double-Zeta-Basis.

Kapitel 6

Die Bestimmung von Multipolmomenten

Für das Verständnis intermolekularer Kräfte ist es wichtig, die molekularen Ladungsverteilungen und Polarisierbarkeiten zu kennen. Wenn z.B. zwei Moleküle im Vergleich zu ihrer Größe weit voneinander entfernt sind, so ist die aus der Coulomb-Wechselwirkung der Moleküle herrührende elektrostatische Energie durch das permanente Dipolmoment der Moleküle bestimmt. Diese permanenten Dipolmomente induzieren ihrerseits eine Umordnung in der elektronischen Struktur der Nachbarmoleküle. Weil aber die Umordnung der Moleküle in ihrem Grundzustand stets mit einer Absenkung der Gesamtenergie verknüpft ist, verbindet man mit der gewonnenen Induktionsenergie eine anziehende Wechselwirkung. Beide genannten Wechselwirkungen werden durch die Multipolmomente und Polarisierbarkeiten des freien Moleküls beschrieben.
Ausgangspunkt für die Beschreibung eines Moleküls in einem statischen schwachen externen elektrischen Feld ist der Hamilton-Operator [71]

$$\hat{H} = \hat{H}_{frei} - \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha} F_{\alpha} - \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} \hat{\Theta}_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \cdots , \tag{6.1}$$

wobei $\hat{H}_{frei}$ der Hamilton-Operator des feldfreien Moleküls ist. F_{α} und $F_{\alpha\beta}$ beschreiben das elektrische Feld bzw. den Feldgradienten bezüglich der mit α und β indizierten räumlichen Richtungen. Bezeichnet man weiter mit e_i die Ladung des i-ten Teilchens (Elektronen und Kerne) am Ort $\vec{r}_i$ relativ zu einem festgelegten Ursprung, so sind die Operatoren für das Dipol- und Quadrupolmoment gegeben durch:

$$\hat{\mu}_{\alpha} = \sum_{i} e_i \, r_{i\alpha} \tag{6.2}$$

$$\hat{\Theta}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{i} e_i \, (3 r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}). \tag{6.3}$$

Der Energieerwartungswert für den Vielteilchenzustand $|\Phi_{Feld}\rangle$ (bei fester Position und Orientierung des Moleküls) kann nach dem Feld entwickelt werden und lautet

$$\begin{aligned}
E &= \langle\Phi_{Feld}|\hat{H}|\Phi_{Feld}\rangle && (6.4)\\
&= E_{frei} - \mu_\alpha^{(0)} F_\alpha - \frac{1}{2}\alpha_{\alpha\beta}F_\alpha F_\beta - \frac{1}{6}\beta_{\alpha\beta\gamma}F_\alpha F_\beta F\gamma && (6.5)\\
&\quad -\frac{1}{3}\Theta_{\alpha\beta}^{(0)} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}A_{\gamma,\alpha\beta}F_\gamma F_{\alpha\beta} - \cdots && (6.6)
\end{aligned}$$

mit den permanenten Dipol- und Quadrupolmomenten

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha^{(0)} &= \langle\Phi_{frei}|\hat{\mu}_\alpha|\Phi_{frei}\rangle && (6.7)\\
\Theta_{\alpha\beta}^{(0)} &= \langle\Phi_{frei}|\hat{\Theta}_{\alpha\beta}|\Phi_{frei}\rangle. && (6.8)
\end{aligned}$$

Hierin ist $|\Phi_{frei}\rangle$ die Wellenfunktion des feldfreien Moleküls

$$\hat{H}_{frei}|\Phi_{frei}\rangle = E_{frei}|\Phi_{frei}\rangle. \tag{6.9}$$

Die molekularen Polarisierbarkeiten $\alpha_{\alpha\beta}$, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ und $A_{\gamma,\alpha\beta}$ charakterisieren die Umordnung des Moleküls als Reaktion auf das äußere Feld bzw. den Feldgradienten. Sie lassen sich in ihrer Bedeutung genauer identifizieren, wenn man das Gesamtdipolmoment und -quadrupolmoment also den Erwartunsgwert der Operatoren (6.2) und (6.3) im Zustand $|\Phi_{Feld}\rangle$ betrachtet:

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha &= -\frac{\partial E}{\partial F_\alpha} = \mu_\alpha^{(0)} + \alpha_{\alpha\beta}F_\beta + \frac{1}{2}\beta_{\alpha\beta\gamma}F_\beta F_\gamma + \frac{1}{3}A_{\gamma,\alpha\beta}F_{\beta\gamma} + \cdots && (6.10)\\
\Theta_{\alpha\beta} &= -3\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha\beta}} = \Theta_{\alpha\beta}^{(0)} + A_{\gamma,\alpha\beta}F_\gamma + \cdots. && (6.11)
\end{aligned}$$

Der Tensor $\alpha_{\alpha\beta}$ bezeichnet demnach die statische Dipol-Polarisierbarkeit, wogegen die Dipol-Hyperpolarisierbarkeit $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ die Abweichung vom linearen Polarisationsgesetz beschreibt. Der Tensor $A_{\gamma,\alpha\beta}$ - die Quadrupol-Polarisierbarkeit - kennzeichnet sowohl das durch den Feldgradienten bewirkte Dipolmoment als auch das durch das homogene Feld verursachte Quadrupolmoment.
Nur das jeweils erste nichtverschwindende Multipolmoment ist unabhängig von der Wahl des Koordinatenursprungs. Für neutrale Moleküle ist dies das Dipolmoment. Das Quadrupolmoment hängt für neutrale Atome vom Ursprung ab und beträgt im Zentrum des Dipols null. In der Regel wird als Koordinatenursprung der Schwerpunkt des Moleküls verwendet.
Die Multipol-Operatoren (6.2), (6.3) sind Einteilchen-Operatoren, deren Matrixelemente in der gewählten Spinorbitalbasis $\{\chi_i\}$ durch

$$\begin{aligned}
(\mu_\alpha)_{ij} &= \langle\chi_i|e\ r_\alpha|\chi_j\rangle && (6.12)\\
(\Theta_{\alpha\beta})_{ij} &= \frac{1}{2}\langle\chi_i|e\ (r_\alpha r_\beta - r^2\delta_{\alpha\beta})|\chi_j\rangle && (6.13)
\end{aligned}$$

gegeben sind. Dementsprechend (vgl. (2.10)) kann der Erwartungswert für die permanenten Multipolmomente aus der Spurbildung mit der Dichtematrix für das feldfreie Molekül berechnet werden :

$$\begin{aligned} \mu_\alpha^{(0)} &= \langle \Phi_{frei} | \hat{\mu}_\alpha | \Phi_{frei} \rangle = \sum_{i,j} (\mu_\alpha)_{ij} \; \rho_{ji}^{frei} && (6.14) \\ \Theta_{\alpha\beta}^{(0)} &= \langle \Phi_{frei} | \hat{\Theta}_{\alpha\beta} | \Phi_{frei} \rangle = \sum_{i,j} (\Theta_{\alpha\beta})_{ij} \; \rho_{ji}^{frei}. && (6.15) \end{aligned}$$

Die jeweils verwendete Korrelationsmethode geht nur durch die Dichtematrix in den Erwartungswert der Multipolmomente ein. Aus diesem Grund braucht die diskrete Matrixdarstellung der Multipol-Operatoren nur einmal für jede Basis bestimmt zu werden[1].

Zur Berechnung des permanenten Dipolmomentes ist auch ein anderes Vorgehen möglich, womit zusätzlich die Dipol-Polarisierbarkeiten und -Hyperpolarisierbarkeiten ermittelt werden können. Dazu wird der Energieerwartunsgwert des Hamilton-Operators

$$\hat{H} = \hat{H}_{frei} - \sum_\alpha \hat{\mu}_\alpha F_\alpha \qquad (6.17)$$

für verschiedene Feldrichtungen und Feldstärken bestimmt. Aus der Interpolation dieser diskreten Werte können die Ableitungen

$$\begin{aligned} -\frac{\partial E(F)}{\partial F_\alpha}\bigg|_{\vec{F}=0} &= \mu_\alpha^{(0)} && (6.18) \\ -\frac{\partial^2 E(F)}{\partial F_\alpha \partial F_\beta}\bigg|_{\vec{F}=0} &= \alpha_{\alpha\beta} && (6.19) \\ -2\frac{\partial^3 E(F)}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_\gamma}\bigg|_{\vec{F}=0} &= \beta_{\alpha\beta\gamma} && (6.20) \\ & && (6.21) \end{aligned}$$

berechnet werden. Da für jede Stützstelle eine vollständige Korrelationsrechnung bei verändertem Feld durchgeführt werden muß, ist dieses Vorgehen sehr aufwendig. Aus

[1]Da sämtliche Multipol-Operatoren als Linearkombinationen von Operatoren der Form

$$\hat{M}(\vec{r}, \vec{n}) = \sum_i^N r_{ix}^{n_x} \; r_{iy}^{n_y} \; r_{iz}^{n_z} \qquad (6.16)$$

dargestellt werden können, wobei $|\vec{n}|$ der Ordnung der Multipolmomentes entspricht, werden in der Praxis die Integraltabellen $M_{ij}(\vec{r}, \vec{n}) = \langle \chi_i | \hat{M}(\vec{r}, \vec{n}) | \chi_j \rangle$ generiert.

Effizienzgründen begnügt man sich deshalb für die Interpolation häufig mit finiten Differenzen der minimal benötigten Stützstellen. Dieses Vorgehen erfordert eine sehr hohe Genauigkeit der berechneten Energien und ist extrem empfindlich bezüglich der gewählten Feldstärkedifferenzen.
Die Identität dieser beiden Vorgehensweisen für exakte Wellenfunktionen und Energien

$$-\frac{\partial E(F)}{\partial F_\alpha}\bigg|_{\vec{F}=0} = \langle \Phi_{frei}|\hat{\mu}_\alpha|\Phi_{frei}\rangle \tag{6.22}$$

ist die Aussage des Hellmann-Feynman-Theorems [72]. Es ist auch für einige Näherungsverfahren z.B. dem Hartree-Fock-Verfahren gültig[2]. Für die meisten Korrelationsverfahren ist das Hellmann-Feynman-Theorem jedoch nicht erfüllt. Insbesondere gilt das Hellmann-Feynman-Theorem nicht für abgeschnittene CI-Verfahren wie der SDCI oder SD-MRCI. Im Falle der SDCI gilt beispielsweise

$$-\frac{\partial E_{SDCI}}{\partial F_\alpha}\bigg|_{\vec{F}=0} = \langle \Phi^{SDCI}_{frei}|\hat{\mu}_\alpha|\Phi^{SDCI}_{frei}\rangle + \sum_{\mu,i} \frac{\partial E_{SDCI}}{\partial C_{\mu i}} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial F_\alpha}, \tag{6.23}$$

wobei $C_{\mu i}$ die Entwicklungskoeffizienten der molekularen Orbitale (3.34) sind [73]. In der MCSCF werden diese Entwicklungskoeffizienten ebenfalls optimiert, so daß der zusätzliche Term verschwindet. Ebenso sollte die Verwendung natürlicher Orbitale in der CI-Entwicklung den Beitrag des zusätzlichen Terms stark reduzieren.
Experimentell lassen sich Dipolmomente mit verschiedenen Verfahren genau messen [74]. Dementsprechend gibt es für viele Moleküle sehr gute Daten [75]. Die experimentellen Daten für höhere Multipolmomente können dagegen nur indirekt bestimmt werden, weil sie von der Kenntnis anderer Größen wie z.B. der Polarisierbarkeit abhängen. Diese Größen sind aber meist auch nicht zuverlässig bekannt. Darum erhofft man sich durch die Ab-Initio-Berechnung von Multipolmomenten eine wichtige Alternative zur Bestimmung von Multipolmomenten.

6.1 Ergebnisse mit der BSR-Methode

In dieser Arbeit werden die Multipolmomente für die Moleküle FH, H_2O, CO und H_2CO berechnet. Bezogen auf die Anzahl der Elektronen sind FH und H_2O die kleinsten Moleküle mit gesättigten Schalen und ausgeprägtem Dipolmoment. Sie besitzen beide 10 Elektronen, unterscheiden sich aber in der Symmetrie. FH gehört zur Punktgruppe $C_{\infty v}$ und H_2O zur Punktgruppe C_{2v}.
Mit der Hartree-Fock-Methode wird für das Dipolmoment von CO im Vergleich zum Experiment die umgekehrte Polarität bestimmt. Um das korrekte Vorzeichen

[2] Das Hartree-Fock-Verfahren genügt dem Hellmann-Feynmann-Theorem sogar für eine endliche Basis, vorausgesetzt, daß diese unabhängig vom Feld ist

zu erhalten, sind weiterführende Korrelationsrechnungen nötig. Daher ist das Dipolmoment für CO-Molekül ein sehr guter Test für die Qualtität einer Korrelationsrechnung. CO besitzt 14 Elektronen und gehört zur $C_{\infty v}$ Punktgruppe.
Mit dem H_2CO-Molekül schließlich wird noch ein etwas komplexeres Molekül mit einem großen Dipolmoment aber sehr kleinem Quadrupolmoment untersucht. Es enthält 16 Elektronen und gehört wie H_2O zur C_{2v} Punktgruppe.
Die Ergebnisdaten sämtlicher Rechnungen sind für die verschiedenen Moleküle im Anhang E tabellarisch zusammengestellt. Im folgenden werden nur die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen exemplarisch an einigen Rechnungen diskutiert.

6.1.1 Technische Details

Das Koordinatensystem ist für alle Moleküle so gewählt worden, daß der Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls liegt und die Drehachse in die z-Richtung weist. Bei H_2O und H_2CO sind die Wasserstoffatome jeweils spiegelsymmetrisch zur xz-Ebene in der yz-Ebene angeordnet. Die Moleküle sind so orientiert, daß ein berechnetes positives Dipolmoment dem experimentellen Vorzeichen entspricht. Für alle Rechnungen wird die experimentelle Grundzustandsgeometrie der Moleküle verwendet. Die entsprechenden Daten wurden [64] entnommen und sind in Tabelle 6.1 wiedergegeben. Für die Rechnungen wurden unterschiedlich große Basissätze verwendet. Eine detailierte Beschreibung der Basissätze befindet sich im Anhang A.4. Zum einen handelt es sich dabei um die neuartigen korrelationskonsistenten Basissätze (cc-pVDZ bzw. cc-pVTZ) von Dunning et. al. [105], die teilweise um Polarisationfunktionen erweitert wurden (aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ). Außerdem fand ein speziell für die Berechnung von Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten optimierter Basissatz von Sadlej et. al [102] Verwendung (sadlej-pVTZ). Der Rechenaufwand für die einzelnen Moleküle skaliert mit Potenzen der durch den Basissatz festgelegten Anzahl der Orbitale und nimmt von FH nach H_2CO beträchtlich zu (vgl Tabelle 6.2).
Im Referenzraum der SD-MRCI-Rechnung sind für FH, H_2O und CO immer alle Valenzorbitale enthalten (siehe Anhang E.2). Er wird als CAS-Raum generiert, wobei für FH und H_2O ein Core-Orbitale eingefroren ist sowie ein weiteres als inaktiv betrachtet wird. Bei CO sind zwei Orbitale eingefroren und zwei weitere Orbitale

Molekül	Abstände $[a_0]$	Winkel	Polarität
FH	R(FH) = 1.733		F^-
H_2O	R(OH) = 1.8088	$\angle$HOH = 104.52°	O^-
CO	R(CO) = 2.132		O^+
H_2CO	R(CO) = 2.28244, R(CH) = 2.10915	$\angle$HCH = 116.5°	O^-

Tabelle 6.1: Experimentelle Gleichgewichtsgeometrie und Polarität der Moleküle.

Basis	FH	H_2O	CO	H_2CO
cc-pVDZ	19	24	28	38
aug-cc-pVDZ	32	41	46	64
sadlej-pVTZ	33	42	48	66
cc-pVTZ	44	58	60	88
aug-cc-pVTZ	69	92	92	

Tabelle 6.2: Anzahl der molekularen Orbitale für die verwendeten Basissätze.

inaktiv.
Der Referenzraum für die H_2CO-Rechnungen besteht nur aus zwei Konfigurationen, nämlich dem Hartree-Fock-Zustand und dem ersten doppelt angeregten Zustand. Außerdem sind die niedrigsten zwei Core-Orbitale eingefroren (siehe Anhang E.2).
Die wichtigste Frage in Bezug auf die BSR-Methode ist, wie groß der primäre Raum gewählt werden muß, um akzeptable Näherungwerte zur SD-MRCI zu erhalten. Um dieses analysieren zu können, werden Serien von BSR-Rechnungen mit wachsendem primären Raum durchgeführt. Der minimale primäre Raum besteht aus dem Referenzraum der SD-MRCI. Dazu werden sukzessive weitere externe Orbitale entsprechend der energetischen Abfolge der kanonischen Hartree-Fock-Orbitale (Anhang E) hinzugefügt. Die unterschiedlichen BSR-Rechnungen sind durch die Anzahl der primären Orbitale gekennzeichnet. Dabei bleibt der Konfigurationsraum der BSR auf den der SD-MRCI beschränkt. Dementsprechend muß für den Extremfall, daß sämtliche externen Orbitale der MRCI im primären Raum der BSR enthalten sind, das MRCI-Ergebnis reproduziert werden.
Für Multipolmomente ist ungeklärt, ob die Relaxation des primären Raumes in der BSR-Methode notwendig ist bzw. zu besseren Resultaten führt. Deshalb werden vor dem Relaxationsschritt auch die entsprechend der A_k-Methode störungskorrigierten Multipolmomente bestimmt.
Daneben wird noch der Einfluß unterschiedlicher Orbitaltypen auf die Ergebnisse untersucht. Die SD-MRCI- und BSR-Rechnungen werden zunächst in den kanonischen Hartree-Fock-Orbitalen (SCFO) durchgeführt. Danach werden die natürlichen Orbitale (NO) durch Diagonalisierung der SD-MRCI-Dichtematrix bestimmt und die BSR-Rechnungen sowie die SD-MRCI-Rechnung mit diesen natürlichen Orbitalen wiederholt. Schließlich werden noch BSR-Rechnungen durchgeführt, bei denen im primären Raum die natürliche Orbitale beibehalten werden, aber im sekundären Raum SCF-artige Orbitale Verwendung finden (NO/SCFO). Dazu wird für die sekundären Orbitale die Fock-Matrix (vgl. 3.14)

$$\langle \chi_i | \hat{f} | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle + \sum_{k,l} \rho_{kl} (\langle \chi_i \chi_k | \frac{1}{r} | \chi_j \chi_l \rangle - \langle \chi_i \chi_k | \frac{1}{r} | \chi_l \chi_j \rangle) \tag{6.24}$$

mit der Dichtematrix der vorangegangenen SD-MRCI aufgestellt und diagonalisiert.

6.1.2 Grundzustandsenergien

Die SD-MRCI-Grundzustandsenergien (Tabelle 6.3 und 6.4) nehmen erwartungsgemäß mit zunehmender Basisgröße systematisch ab[3] und liegen bei natürlichen Orbitalen stets niedriger als bei SCF-Orbitalen.

SD-MRCI-Grundzustandsenergien in Hartree ($1\ \mathrm{H} = \hbar^2/(m_e a_0^2) \approx 27.2113\ \mathrm{eV} \approx 627.51\ \mathrm{kcal/mol}$)				
	FH		H_2O	
Basissatz	SCFO	NO	SCFO	NO
cc-pVDZ	-100.220312	-100.222875	-76.231509	-76.236924
aug-cc-pVDZ	-100.251795	-100.255396	-76.259184	-76.267501
sadlej-pVTZ	-100.260845	-100.264166	-76.265378	-76.273355
cc-pVTZ	-100.323618	-100.327529	-76.315349	-76.323383
aug-cc-pVTZ	-100.332577	-100.337298	-76.322533	-76.332487

Tabelle 6.3: SD-MRCI-Grundzustandsenergien für FH und H_2O berechnet mit kanonischen SCF-Orbitalen (SCFO) und natürlichen Orbitalen (NO).

SD-MRCI-Grundzustandsenergien in Hartree ($1\ \mathrm{H} = \hbar^2/(m_e a_0^2) \approx 27.2113\ \mathrm{eV} \approx 627.51\ \mathrm{kcal/mol}$)				
	CO		H_2CO	
Basissatz	SCFO	NO	SCFO	NO
cc-pVDZ	-113.040969	-113.047417	-114.191067	-114.193849
aug-cc-pVDZ	-113.043545	-113.064329	-114.207352	-114.215731
sadlej-pVTZ	-113.055308	-113.076653	-114.216919	-114.225474
cc-pVTZ	-113.131435	-113.141621	-114.292475	-114.296415
aug-cc-pVTZ	-113.122538	-113.147538		

Tabelle 6.4: SD-MRCI-Grundzustandsenergien für CO und H_2CO berechnet mit kanonischen SCF-Orbitalen (SCFO) und natürlichen Orbitalen (NO).

Für die einzelnen Moleküle ist in den Abbildungen 6.1 bis 6.4 wiedergegeben, wie die BSR-Energien mit wachsendem primären Raum auf die SD-MRCI-Energie konvergieren. Gegenüber dem primären Raum stellt die BSR-Korrektur immer eine große Verbesserung dar, die allerdings überkorrigiert.
Die absoluten Fehler der BSR-Energien sind für SCF-artige sekundäre Orbitale geringer (vgl. dazu Seite 59).

[3] Lediglich für CO ergibt sich eine Ausnahme bei der aug-cc-pVTZ-Basis.

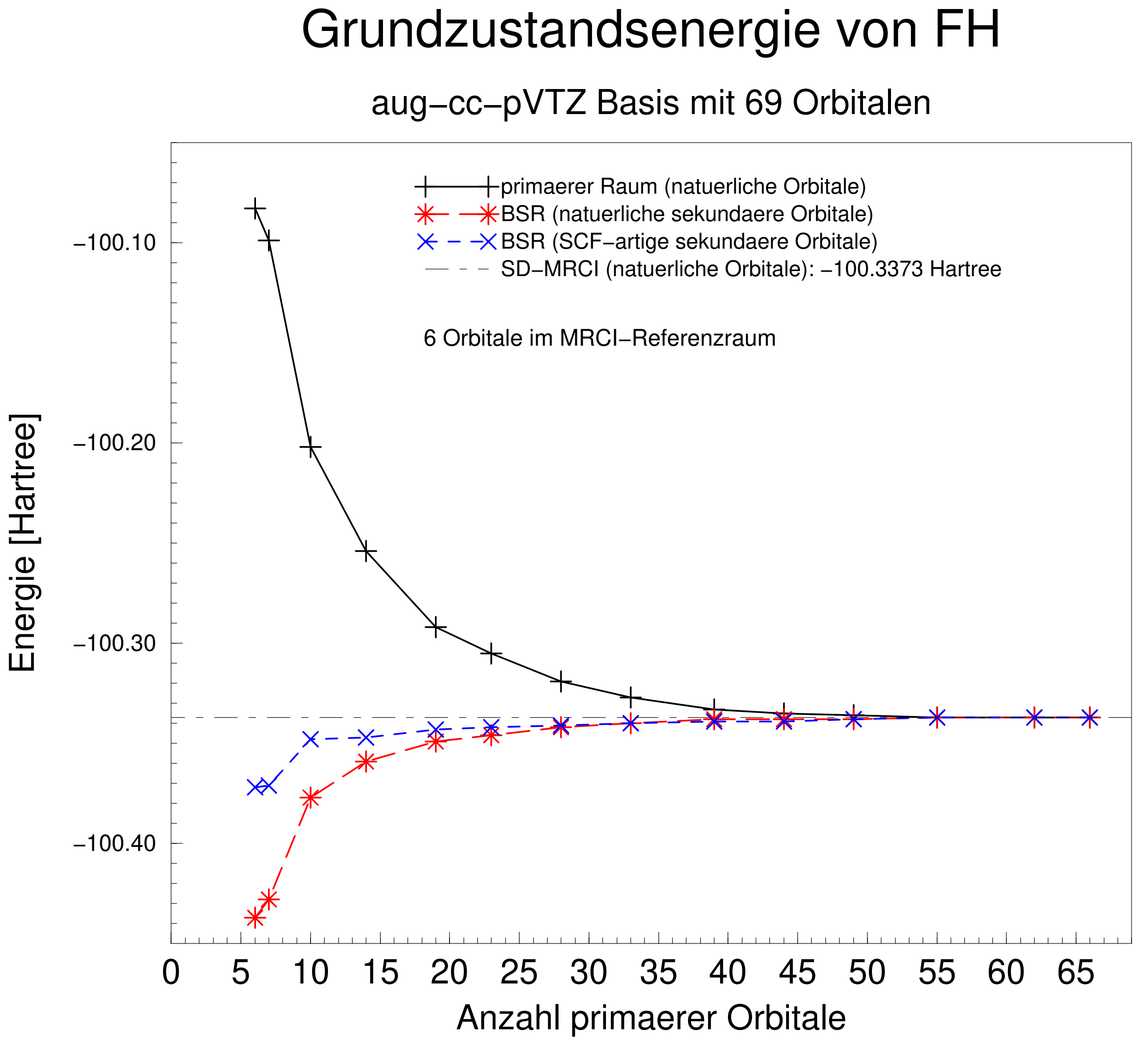

Abbildung 6.1: Abhängigkeit der BSR-Energie von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet.

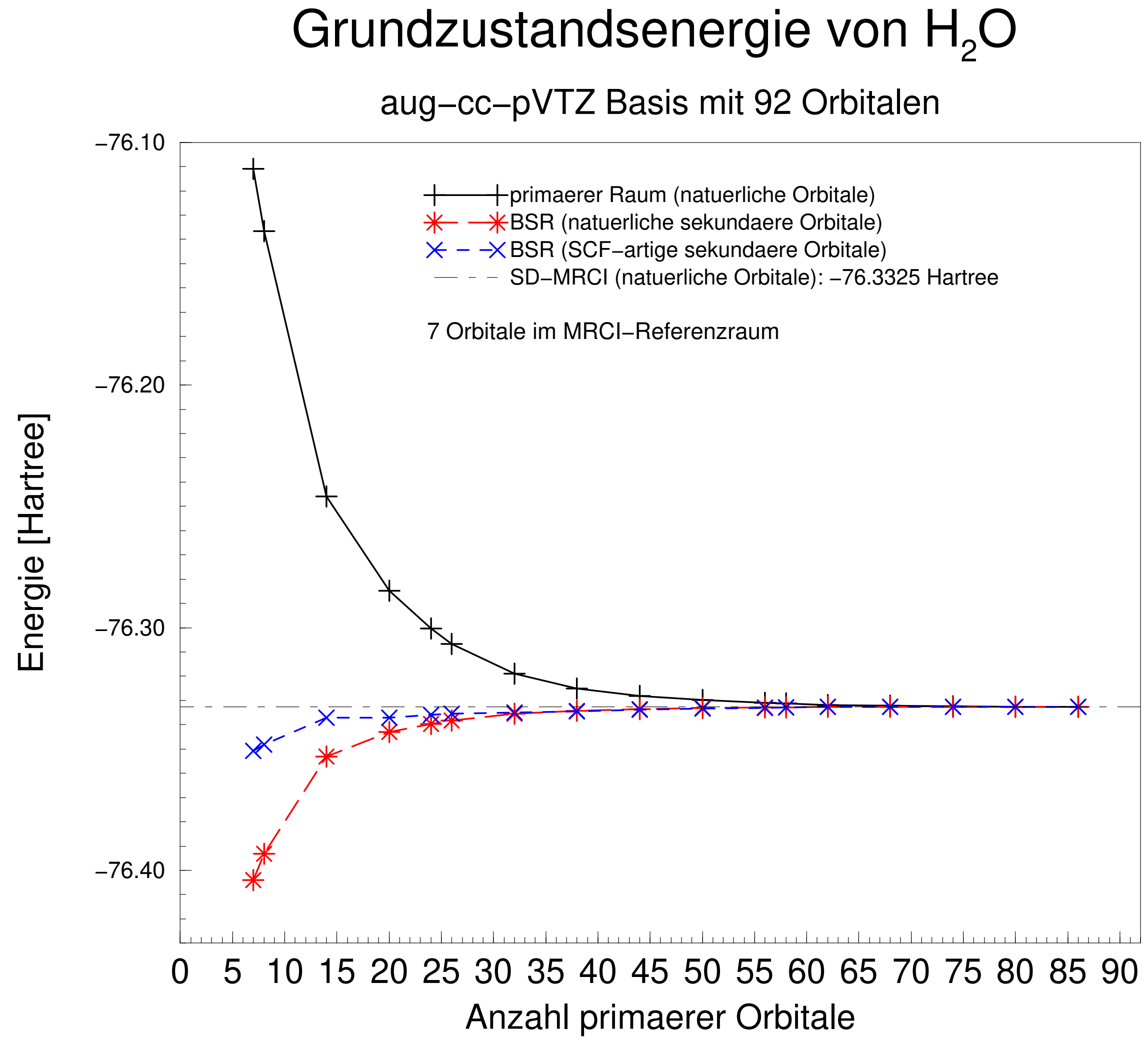

Abbildung 6.2: Abhängigkeit der BSR-Energie von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet.

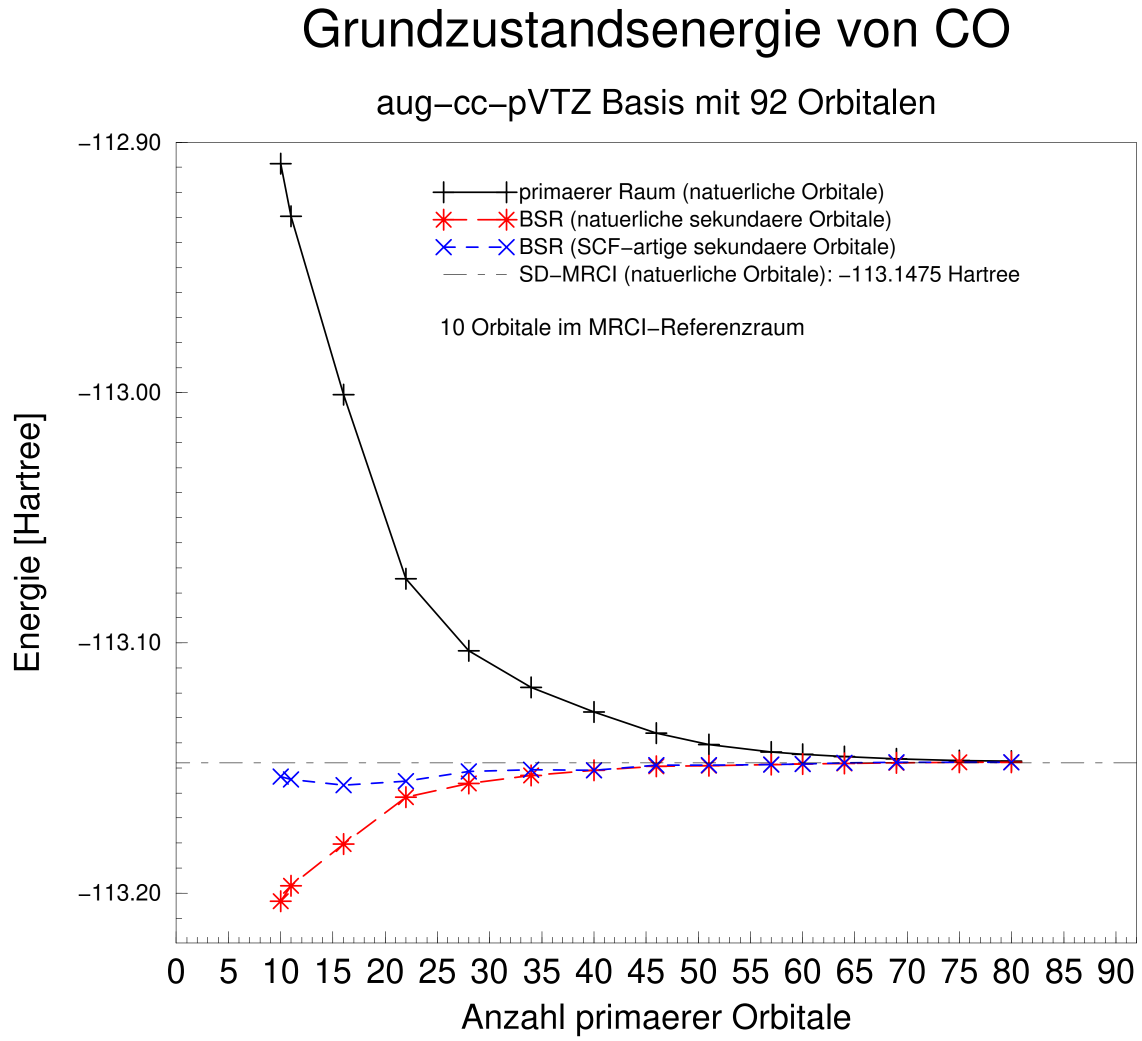

Abbildung 6.3: Abhängigkeit der BSR-Energie von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet.

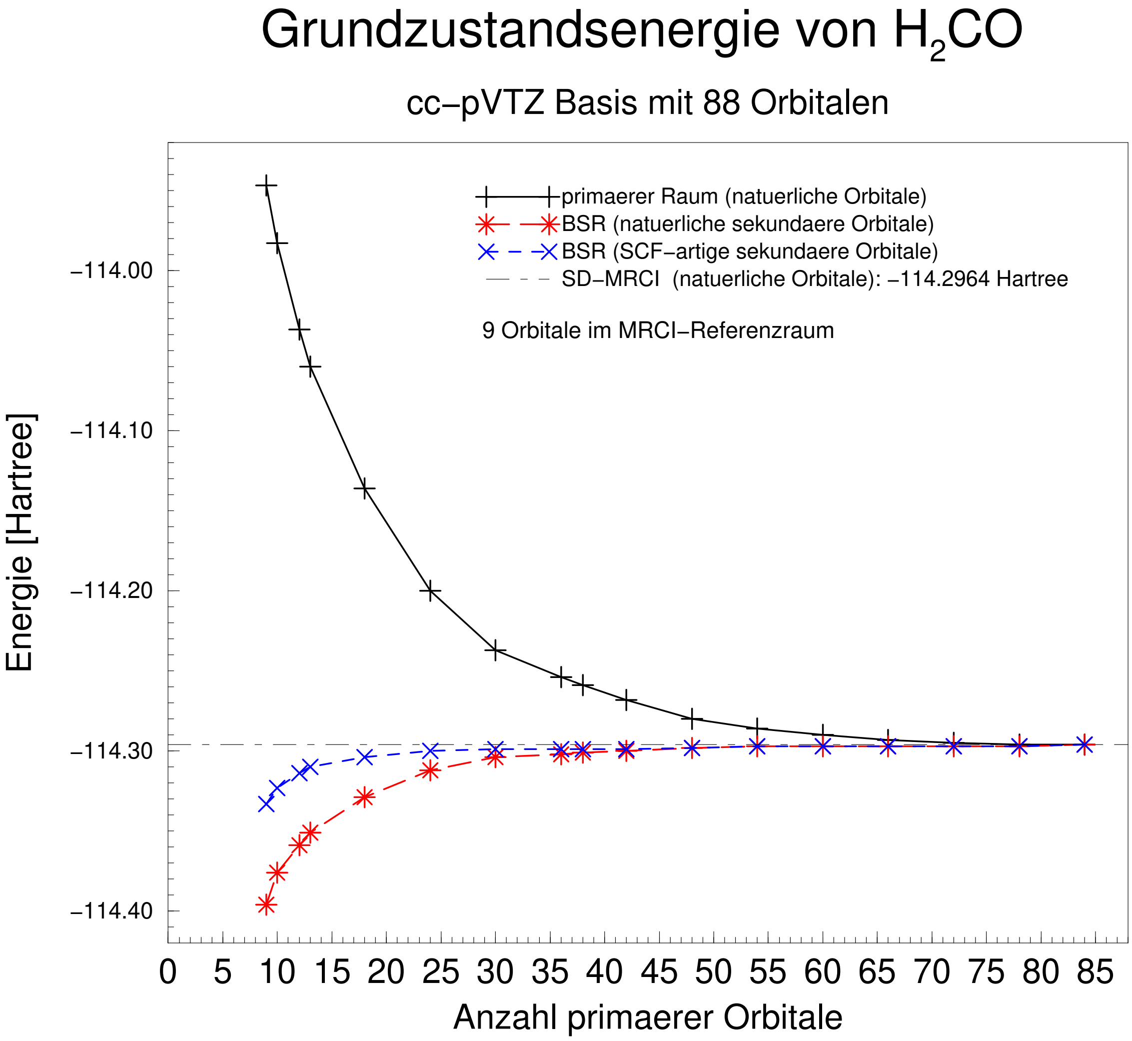

Abbildung 6.4: Abhängigkeit der BSR-Energie von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet.

6.1.3 Dipolmomente

Anders als bei den Grundzustandsenergien sind für die Dipolmomente nicht nur die Größe des Basissatzes sondern auch die Art des Basissatzes - insbesondere das Vorhandensein von Polarisationfunktionen - von Bedeutung. Das zeigt sich daran, daß die SD-MRCI-Dipolmomente (Tabelle 6.5) der kleineren polarisierten Basissätze (aug-cc-pVDZ, sadlej-pVTZ) zumeist näher am experimentellen Wert liegen als die Dipolmomente des größeren unpolarisierten cc-pVTZ-Basissatzes[4].
Die SD-MRCI-Dipolmomente sind, bezogen auf den experimentellen Wert, für natürliche Orbitale tendenziell besser als für SCF-Orbitale, was aufgrund der geringeren Abweichung vom Hellmann-Feynmann-Theorem sowie der besseren Konvergenz der CI-Entwicklung für natürliche Orbitale auch zu erwarten ist. Deshalb werden im folgenden nur Ergebnisse für natürliche Orbitale diskutiert.
Beim Vergleich mit den experimentellen Werten muß beachtet werden, daß in den theoretischen Berechnungen Korrekturen durch Vibrationseffekte nicht enthalten sind. Hierdurch lassen sich zum Teil die Unterschiede zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten erklären.

SD-MRCI-Dipolmomente in atomaren Einheiten (1 a.u. = $ea_0 \approx 2.5418$ Debye)								
	FH		H_2O		CO		H_2CO	
Basissatz	SCFO	NO	SCFO	NO	SCFO	NO	SCFO	NO
cc-pVDZ	0.722	0.718	0.765	0.762	0.085	0.087	0.870	0.832
aug-cc-pVDZ	0.709	0.709	0.737	0.731	0.037	0.055	0.985	0.936
sadlej-pVTZ	0.705	0.708	0.733	0.726	0.041	0.056	0.975	0.926
cc-pVTZ	0.719	0.711	0.754	0.746	0.062	0.069	0.948	0.912
aug-cc-pVTZ	0.714	0.706	0.737	0.724	0.023	0.052		
Experiment	0.7068		0.7268		0.0484		0.9175	

Tabelle 6.5: SD-MRCI-Dipolmomente für FH, H_2O, CO und H_2CO berechnet mit kanonischen SCF-Orbitalen (SCFO) und natürlichen Orbitalen (NO). Die experimentellen Werte wurden [64] entnommen.

Bezugspunkt für die BSR-Rechnungen sind die Ergebnisse der SD-MRCI in der entsprechenden Basis. Der Verlauf des BSR-Dipolmomentes mit wachsendem primären Raum ist für den jeweils größten verwendeten Basissatz in den Abbildungen 6.5 bis 6.8 wiedergegeben.

[4]In einer umfangreichen Studie für Wasser hat Feller [76] gezeigt, daß die Dipolmomente gleichartiger korrelationskonsistenter Basissätze systematisch mit zunehmender Basissatzgröße in Richtung des experimentellen Wertes konvergieren und eine Extrapolation auf eine vollständige Basis ermöglichen.

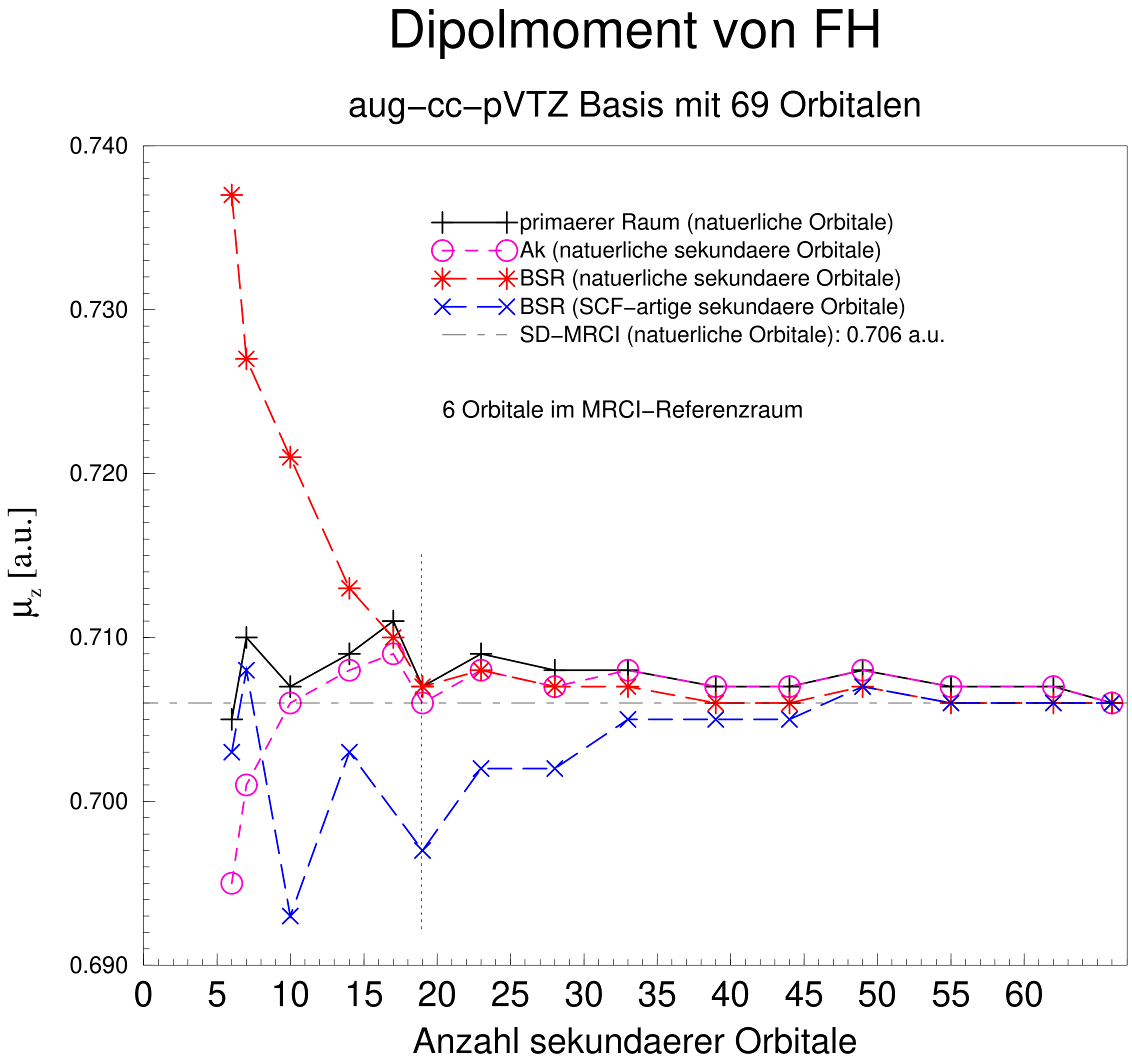

Abbildung 6.5: Abhängigkeit des Dipolmomentes von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet. Die senkrechte Linie bei 19 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

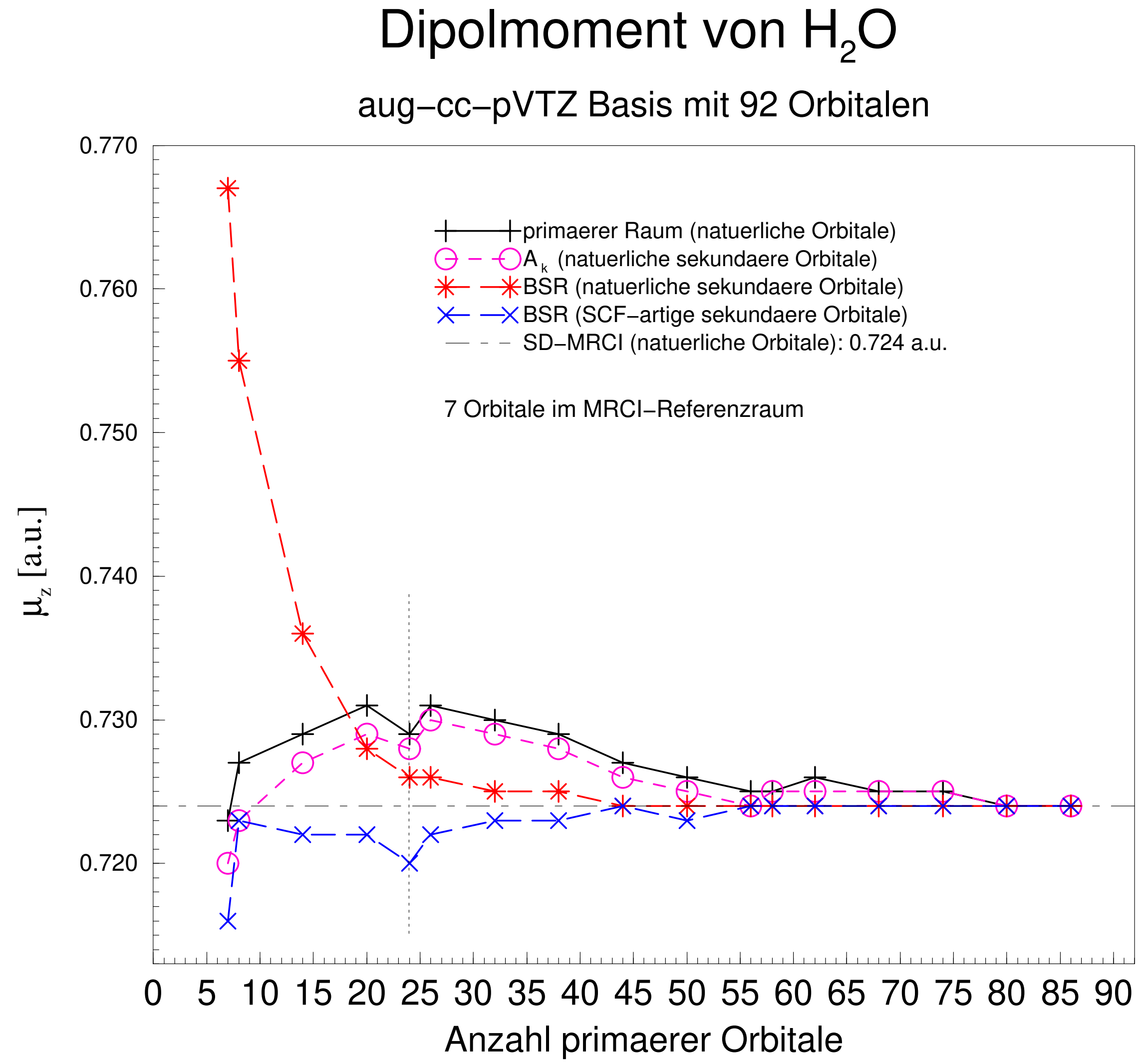

Abbildung 6.6: Abhängigkeit des Dipolmomentes von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet. Die senkrechte Linie bei 24 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

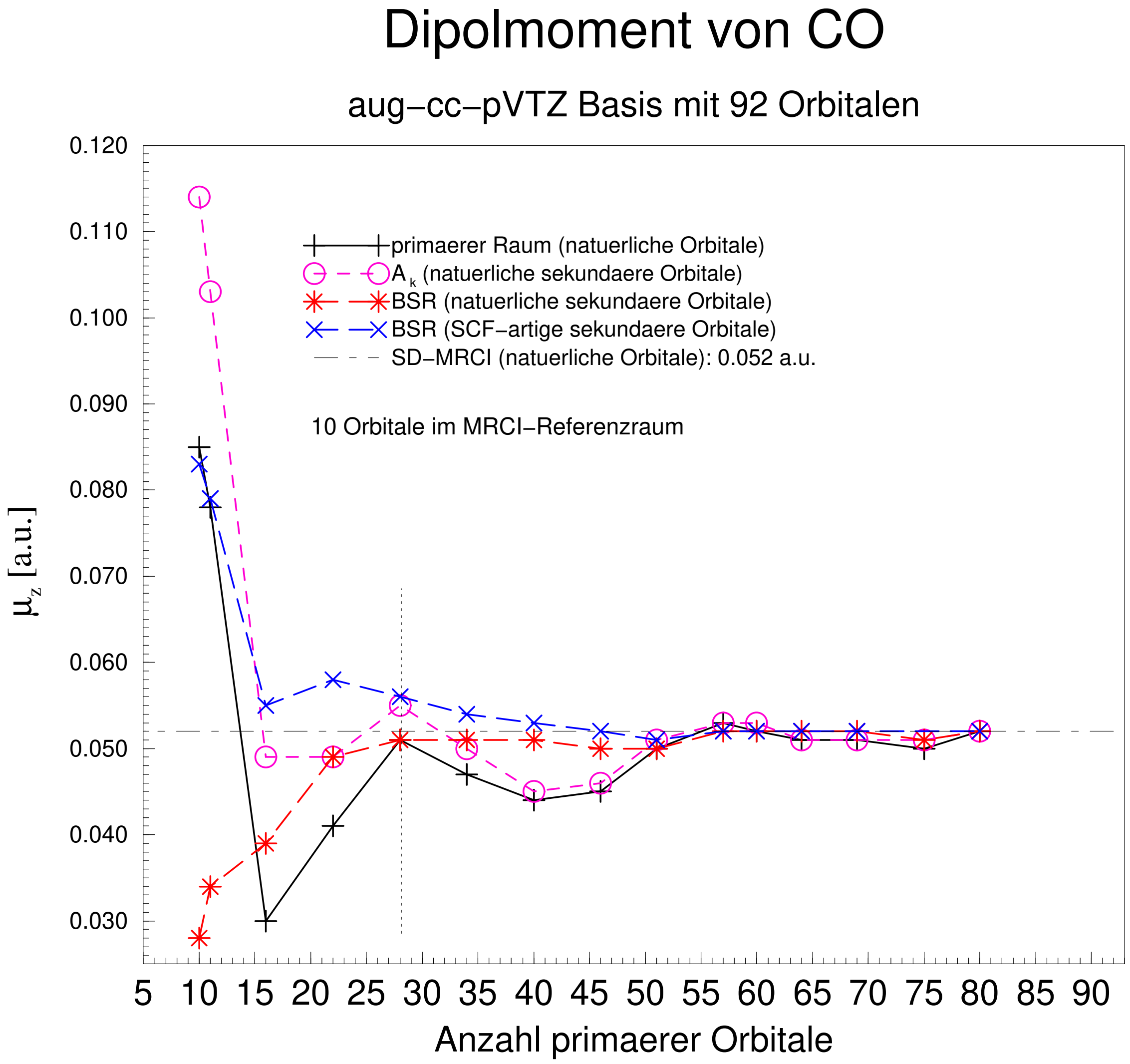

Abbildung 6.7: Abhängigkeit des Dipolmomentes von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet. Die senkrechte Linie bei 28 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

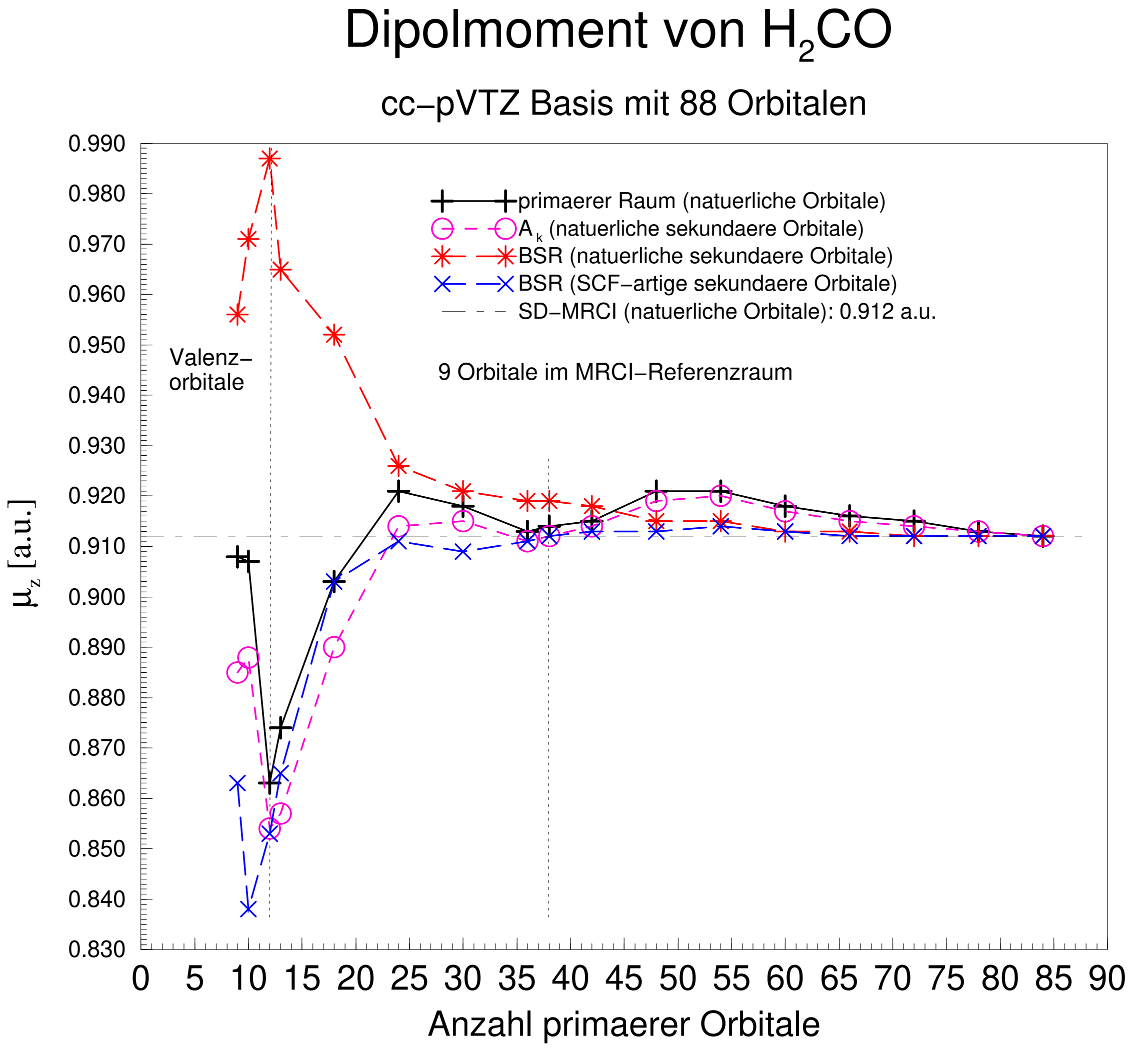

Abbildung 6.8: Abhängigkeit des Dipolmomentes von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet. Die senkrechte Linie bei 12 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der Valenzschale und die Linie bei 38 Orbitalen die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

Im Extremfall, daß im primären Raum nur die Referenzorbitale enthalten sind, führt die BSR-Korrektur immer zu einer Verschlechterung gegenüber dem Dipolmoment des primären Raumes. Gleiches gilt für die A_k-Korrektur. Erst wenn zusätzlich zu den Valenzorbitalen des Referenzraumes weitere Korrelationsorbitale in den primären Raum hineingenommen werden, stellt zunächst die A_k-Korrektur und schließlich auch die BSR-Korrektur eine Verbesserung dar.
Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die Dipolmoment-Daten für den primären Raum Schwankungen unterworfen sind, die mit der Schalenstruktur der beteiligten Atome korreliert zu sein scheinen. In Tabelle 6.6 ist die Anzahl der Orbitale in hypothetischen "molekularen Schalen" angegeben. Immer wenn die Orbitale einer "molekularen Schale" vollständig mit in den primären Raum hineingenommen werden, liegen die Ergebnisse für den primären Raum dichter am SD-MRCI-Ergebnis.

Schale	FH	H_2O	CO	H_2CO
Core	F-1s: 1	O-1s: 1	C-1s, O-1s: 2	C-1s, O-1s: 2
Valenzschale	H-1s, F-2s, 2p: 5	H-1s, O-2s, 2p: 6	C-2s, 2p, O-2s, 2p: 8	H-1s, C-2s, 2p, O-2s, 2p: 10
1. Nichtvalenzschale	H-2s, 2p, F-3s, 3p, 3d: 13	H-2s, 2p, O-3s, 3p, 3d: 17	C-3s, 3p, 3d, O-3s, 3p, 3d: 18	H-2s, 2p, C-3s, 3p, 3d, O-3s, 3p, 3d: 26
2. Nichtvalenzschale	H-3s, 3p, 3d, F-4s, 4p, 4d, 4f: 25	H-3s, 3p, 3d, O-4s, 4p, 4d, 4f: 34	C-4s, 4p, 4d, 4f, O-4s, 4p, 4d, 4f: 32	H-3s, 3p, 3d, C-4s, 4p, 4d, 4f, O-4s, 4p, 4d, 4f: 50

Tabelle 6.6: Hypothetische Schalen der Moleküle: Die Anzahl der Orbitale pro Schale ist aus der Summe der entsprechenden atomaren Orbitalen abgeleitet worden.

Die Werte für die A_k-Korrektur (mit natürlichen sekundären Orbitalen) verlaufen parallel zu denen des primären Raumes und weisen analoge Schwankungen auf.
Erst die Relaxation der BSR-Methode bewirkt ein grundsätzlich anderes Verhalten. Insbesondere für natürliche sekundäre Orbitale konvergieren die BSR-Daten ohne größere Schwankungen kontinuierlich auf den SD-MRCI-Wert. Deshalb ist nur durch die BSR-Korrektur eine systematische und kontrollierbare Approximation zur SD-MRCI gegeben.
In den Abbildungen 6.9 bis 6.14 wird deutlich, daß diese Feststellungen unabhängig vom Basissatz sind. Die Dipolmomente für den primären Raum sind stets starken Schwankungen unterworfen, wogegen die BSR-Dipolmomente systematisch und schnell konvergieren. Insbesondere bei CO (Abb. 6.13) zeigt sich, daß die Abhängigkeit der Daten des primären Raumes von der Schalenstruktur unabhängig vom Basissatz ist. Bei den kleineren Molekülen FH und H_2O ist die aug-cc-pVDZ-Basis möglicherweise zu klein, um diesen Effekt zu zeigen.

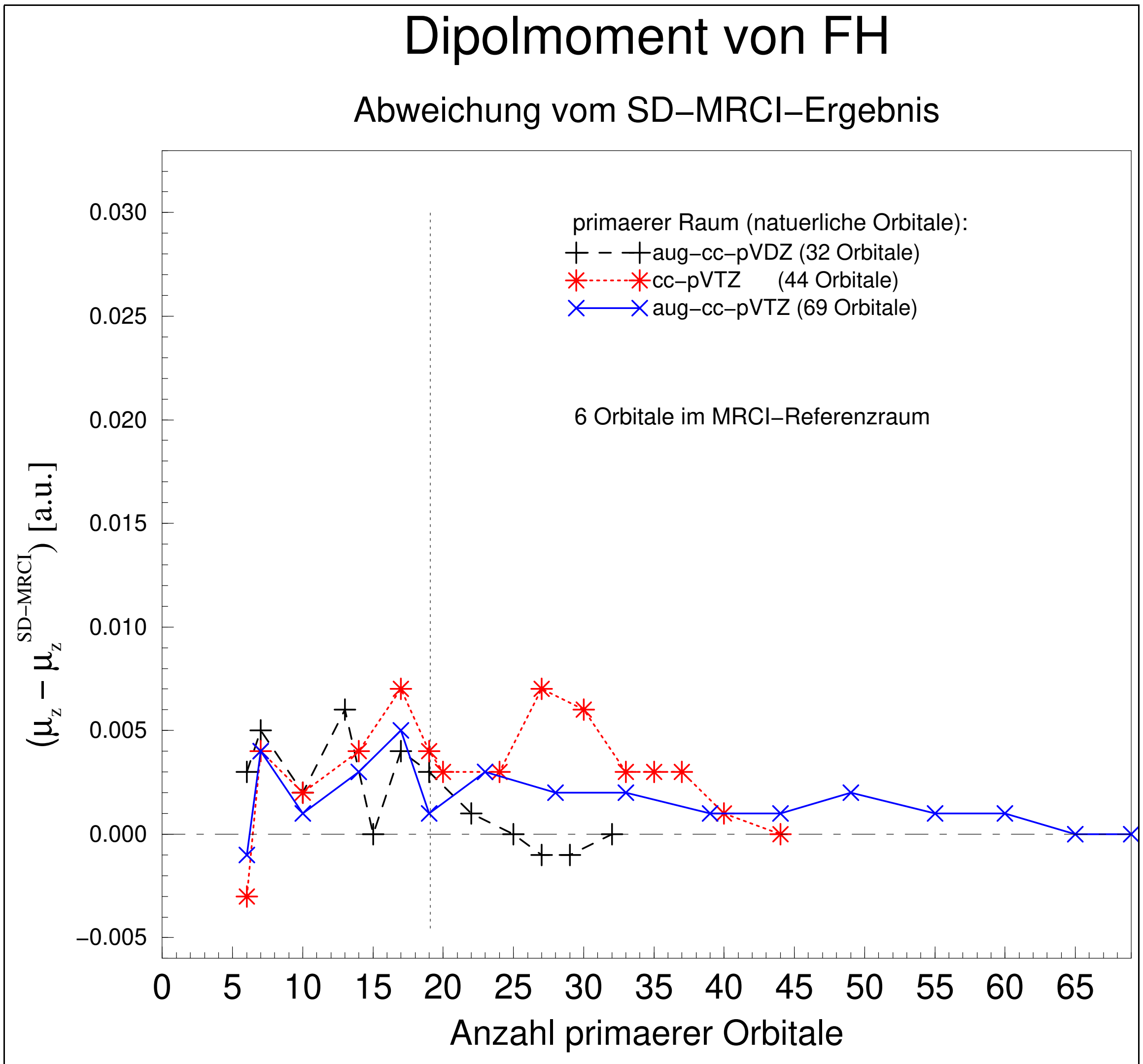

Abbildung 6.9: Differenz der Dipolmomente des primären Raumes zum SD-MRCI-Dipolmoment für verschiedene Basissätze. Alle Rechnungen wurden ausschließlich mit natürlichen Orbitalen durchgeführt. Die senkrechte Linie bei 19 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

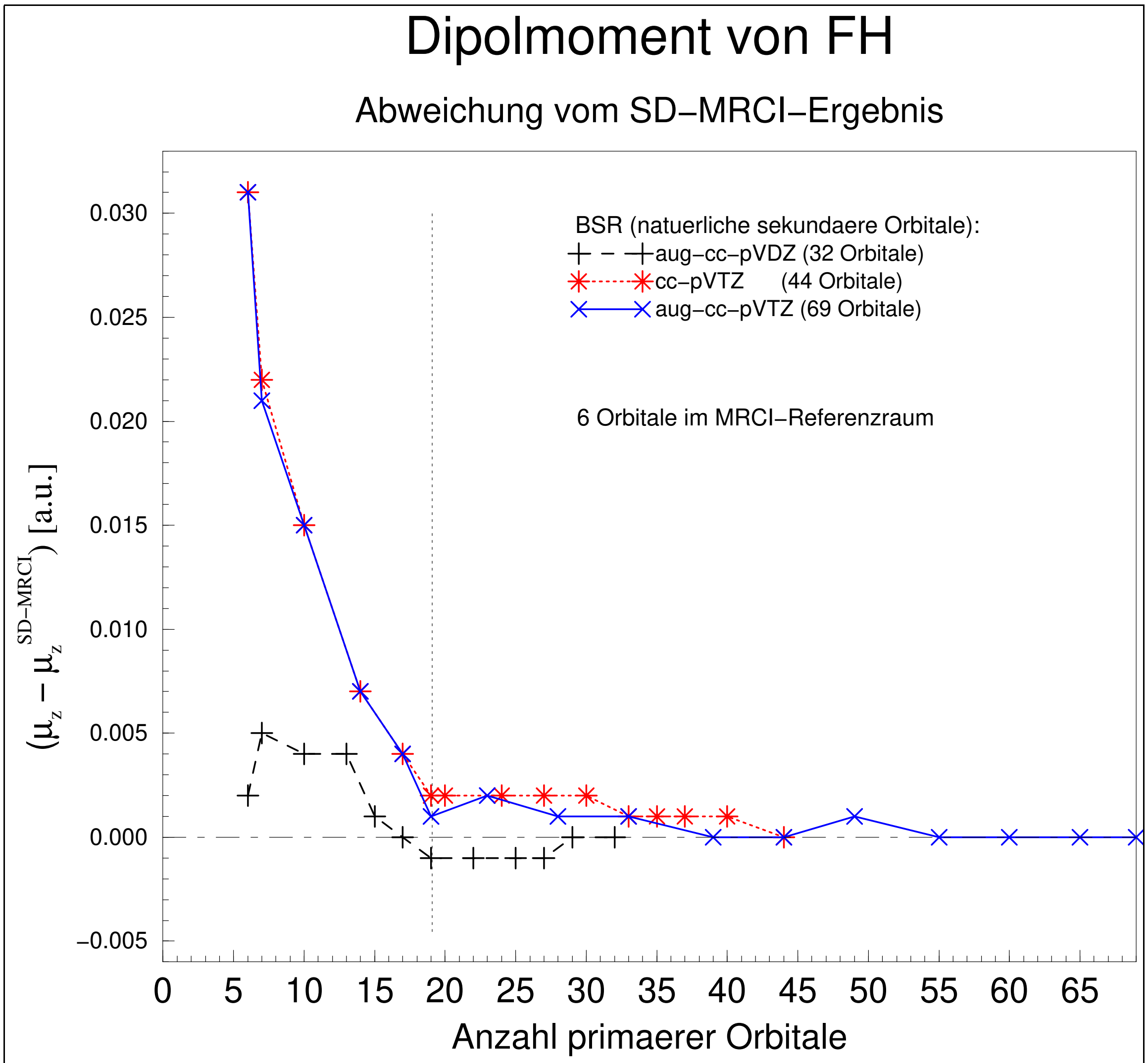

Abbildung 6.10: Differenz der BSR-Dipolmomente zum SD-MRCI-Dipolmoment für verschiedene Basissätze. Alle Rechnungen wurden ausschließlich mit natürlichen Orbitalen durchgeführt. Die senkrechte Linie bei 19 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

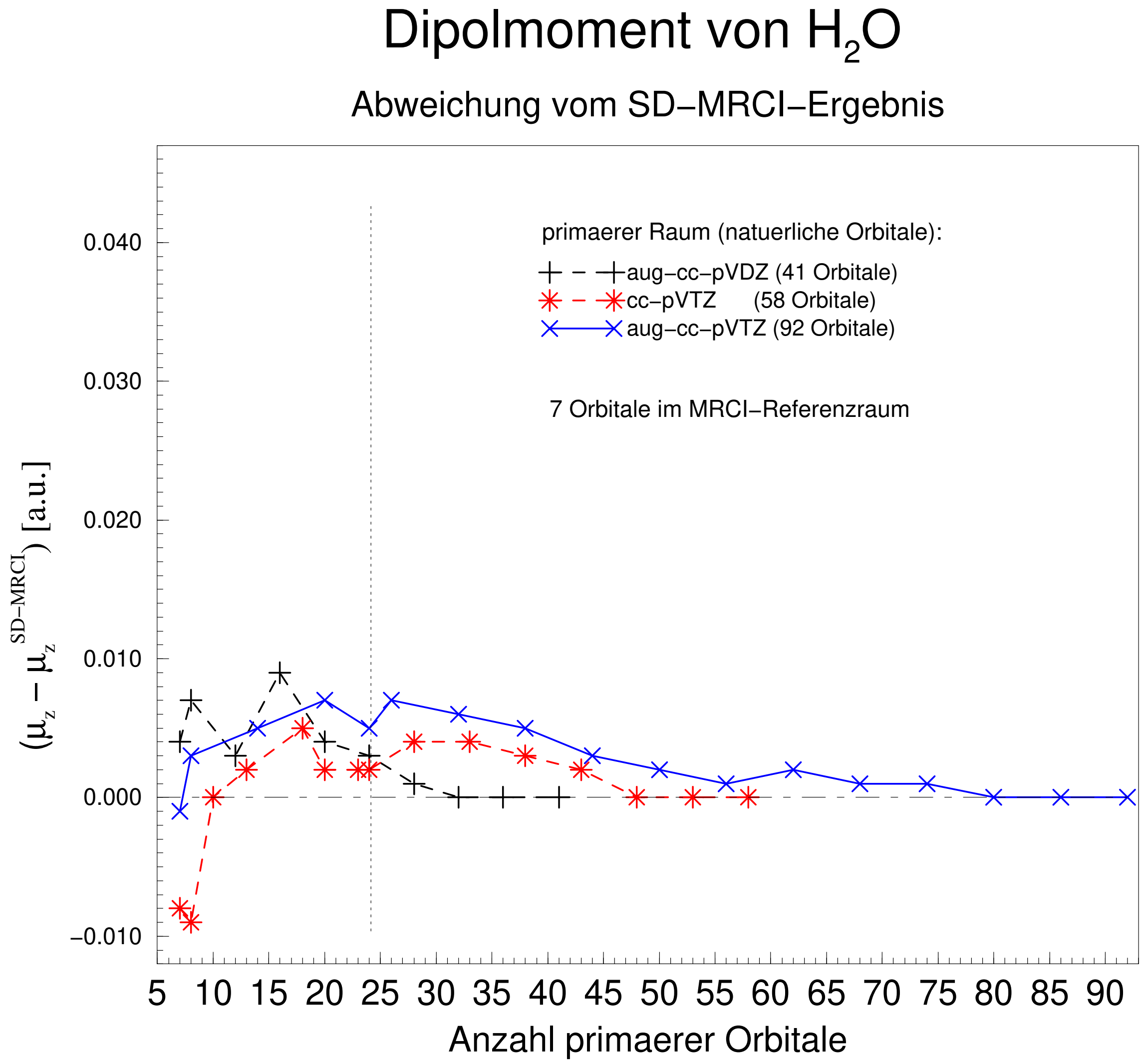

Abbildung 6.11: Differenz der Dipolmomente des primären Raumes zum SD-MRCI-Dipolmoment für verschiedene Basissätze. Alle Rechnungen wurden ausschließlich mit natürlichen Orbitalen durchgeführt. Die senkrechte Linie bei 24 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

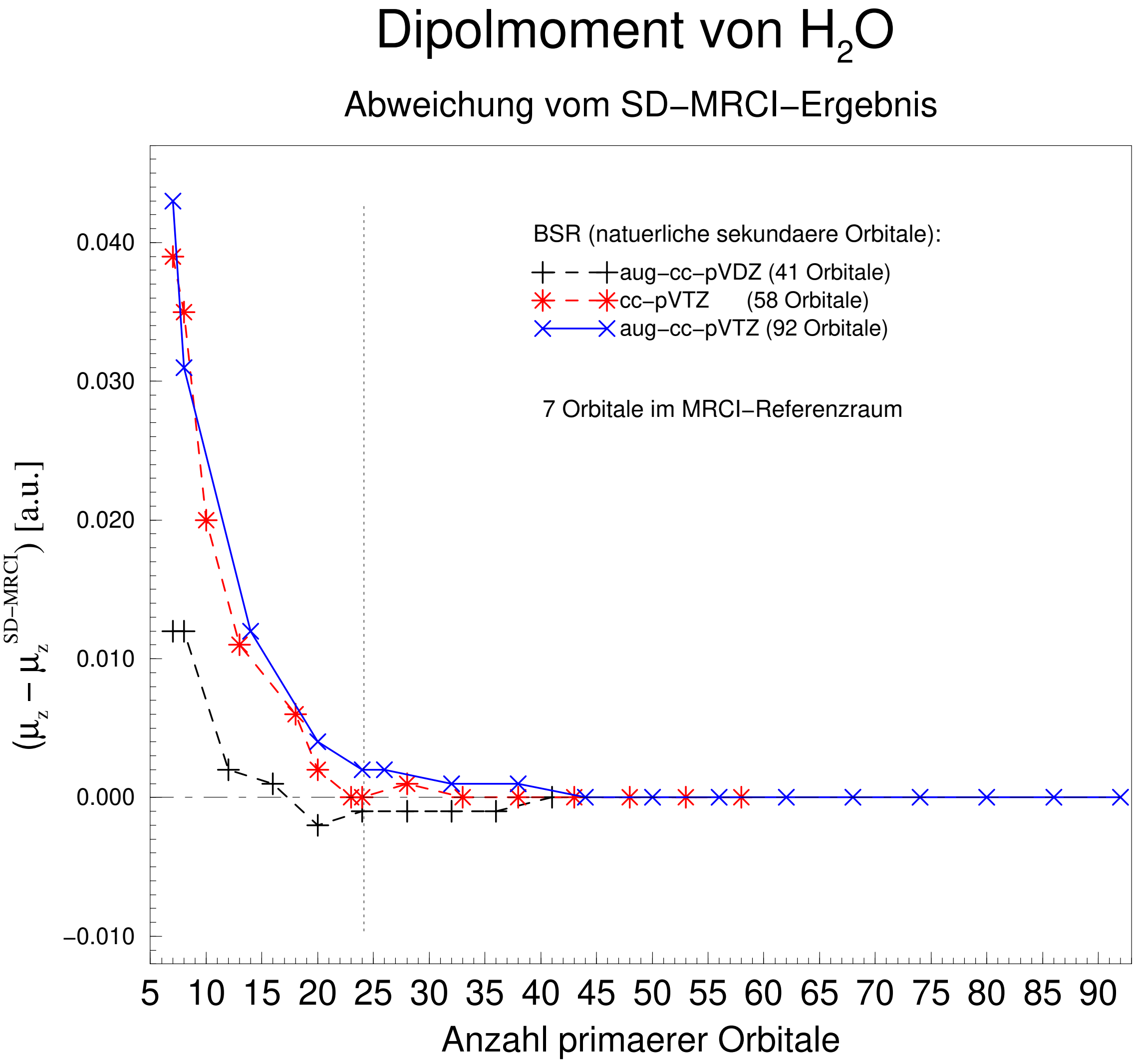

Abbildung 6.12: Differenz der BSR-Dipolmomente zum SD-MRCI-Dipolmoment für verschiedene Basissätze. Alle Rechnungen wurden ausschließlich mit natürlichen Orbitalen durchgeführt. Die senkrechte Linie bei 24 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

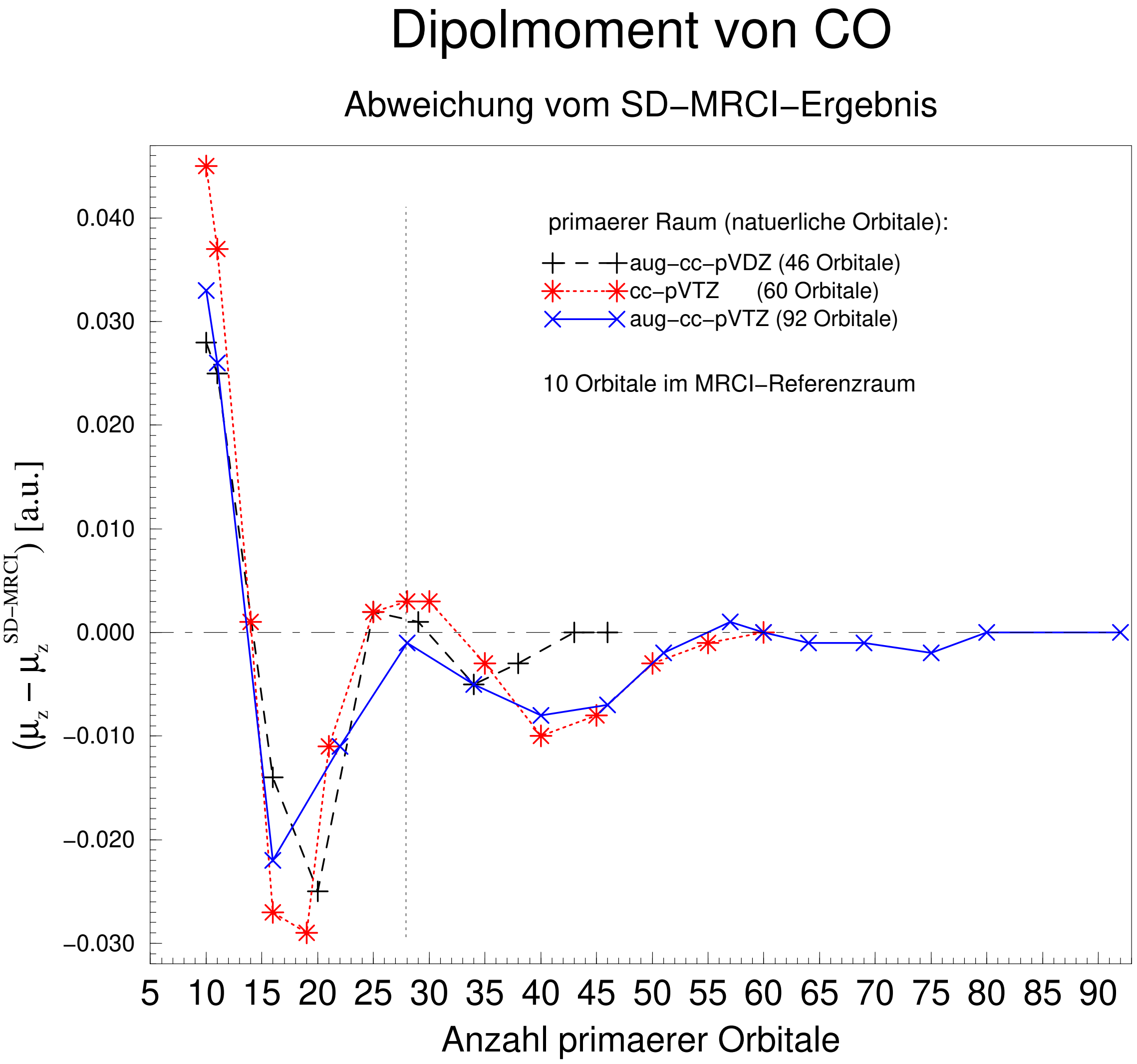

Abbildung 6.13: Differenz der Dipolmomente des primären Raumes zum SD-MRCI-Dipolmoment für verschiedene Basissätze. Alle Rechnungen wurden ausschließlich mit natürlichen Orbitalen durchgeführt. Die senkrechte Linie bei 28 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

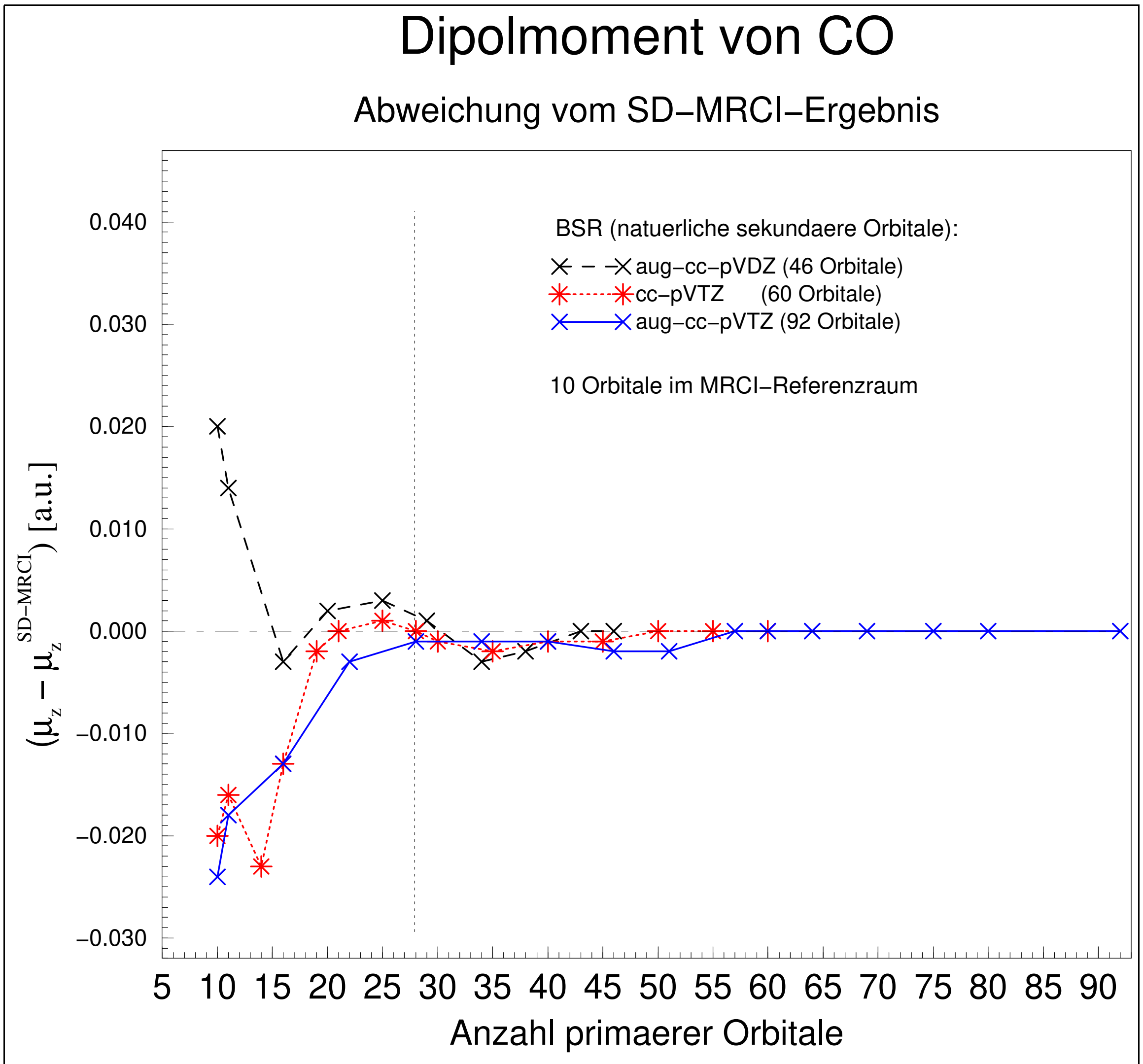

Abbildung 6.14: Differenz der BSR-Dipolmomente zum SD-MRCI-Dipolmoment für verschiedene Basissätze. Alle Rechnungen wurden ausschließlich mit natürlichen Orbitalen durchgeführt. Die senkrechte Linie bei 28 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

Die BSR-Dipolmomente sind für den Fall, daß der primäre Raum die Orbitale der ersten Nichtvalenzschale enthält weitgehend konvergiert. Man kann daher aus den Abbildungen 6.10, 6.12 und 6.14 die folgende Heuristik entnehmen:

> Beinhaltet der MRCI-Referenzraum bereits die Valenzorbitale, so führt die BSR-Methode zu einer guten Korrektur, sobald die Orbitale der ersten Nichtvalenzschale zusätzlich im primären Raum integriert sind.

Mit dieser Heuristik lassen sich auch die teilweise unbefriedigenden Ergebnisse der BSR-Methode für die kleinen Double-Zeta-Basissätze erklären.
Daß die BSR-Methode bei der Berechnung von Dipolmomenten - anders als bei Energien - für zu kleine primäre Räume keine gute Korrektur darstellt, kann durch die Bedeutung der Einfachanregungen erklärt werden. Wie schon ausgeführt wurde (vgl. Seite 21), ist die Korrelationsenergie aufgrund des Brillouin-Theorems bis zur 3. Ordnung Störungstheorie hauptsächlich durch Doppelanregungen bestimmt. Für die Ein-Elektron-Erwartungswerte wie dem Dipolmoment dagegen treten die Einfachanregungen bereits in führender Ordnung der Störungsentwicklung auf und müssen daher adäquat berücksichtigt werden. Die Einteilchen-Dichtematrix der BSR-Methode lautet (5.22):

$$\begin{aligned} \rho_{ij}^{BSR} &= \langle \Phi^{(P)} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi^{(P)} \rangle + (\langle \Phi^{(P)} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi^{(Q)} \rangle + h.c.) \\ &\quad + \delta_{ij} \ \langle \Phi^{(Q)} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi^{(Q)} \rangle. \end{aligned} \tag{6.25}$$

Bestünde der primäre Raum nur aus dem Hartree-Fock-Zustand, würden die Einfachanregungen wegen des Brillouin-Theorems

$$\langle \Psi_0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | S \rangle = 0 \tag{6.26}$$

in die Störungskorrektur

$$(\langle \Phi^{(P)} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi^{(Q)} \rangle + h.c.) \tag{6.27}$$

nicht eingehen. Erst durch die Erweiterung des primären Raumes - insbesondere mit Einfachanregungen - ergeben sich Störungskorrekturen der Form

$$\langle S | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | D \rangle. \tag{6.28}$$

Das bedeutet aber, daß die BSR-Methode nur dann eine sinnvolle Korrektur liefert, wenn der primäre Raum hinreichend groß ist.
Auch wenn die BSR-Methode für Dipolmomente - verglichen mit Energierechnungen - erst für relativ große primäre Räume gute Resultate liefert, bedeutet dieses dennoch eine enorme Reduktion des Aufwandes gegenüber der SD-MRCI. Wendet man die obige Heuristik an, so können etwa 95% der Konfigurationen der MRCI-Rechnung störungstheoretisch behandelt werden (Tabelle 6.7).

		Anzahl der Konfigurationen		
		MRCI-		SD-MRCI-
	Basis	Referenzraum	primärer Raum	Hilbert-Raum
FH	aug-cc-pVTZ	6	19 Orbitale: 4869	106721
H_2O	aug-cc-pVTZ	28	24 Orbitale: 29885	692037
CO	aug-cc-pVTZ	112	28 Orbitale: 217512	4032060
H_2CO	cc-pVTZ	2	38 Orbitale: 23924	167950
			48 Orbitale: 42080	

Tabelle 6.7: Größe des Referenzraumes, primären Raumes und Gesamt-Hilbert-Raumes für die dargestellten Rechnungen.

Ein Indiz für die Vermutung, daß in erster Linie fehlende Einfachanregungen im primären Raum für das schlechte Abschneiden der BSR-Methode verantwortlich sind, liefern Rechnungen zu Kohlenmonoxid. Für Kohlenmonoxid ergibt die Hartree-Fock-Rechnung eine falsche Orientierung des Dipolmoments. Darüber hinaus ist bekannt, daß erst die Hinzunahme von Einfachanregungen in der CI-Entwicklung den Vorzeichenfehler korrigiert (Tabelle 6.8).

Wellenfunktion		Energie [Hartree]	Dipolmoment [a.u.]
SCF		-112.778	-0.108
SCF	+ 138 Doppelanregungen	-113.016	-0.068
SCF	+ 200 Doppelanregungen	-113.034	-0.072
SCF	+ 138 Doppelanregungen	-113.018	0.030
	+ 62 Einfachanregungen		
Experiment			0.0484

Tabelle 6.8: Der Einfluß der Einfachanregungen auf das Dipolmoment von CO. Die Daten stammen aus einer Studie von Grimaldi [8] in der slaterartige Basisfunktionen verwendet wurden. Es wird deutlich, daß die Einfachanregungen kaum Einfluß auf die Energie haben, aber wesentlich für das Dipolmoment sind.

Um mit dem SCF-Resultat vergleichen zu können, müssen die BSR-Rechnungen für SCF-Orbitale betrachtet werden (Abb. 6.15). Bei kleinen primären Räumeen wird tatsächlich ein falsches Vorzeichen bestimmt. Das kann als Hinweis auf die ungenügende Berücksichtigung von Einfachanregungen gedeutet werden[5]. Bei der Rechnung sind im MRCI-Referenzraum nur 3 Einfachanregungen enthalten.

[5]Es muß darauf hingewiesen werden, daß diese Vorzeichenumkehrung nur bei den Basissätzen mit Polarisationfunktionen (aug-cc-pVDZ, sadlej-pVTZ, aug-ccpVTZ) auftritt. Der Beitrag der Polarisationsfunktionen äußert sich in einer energetischen Absenkung der niedrigsten unbesetzten SCF-Orbitale (vgl. Tabelle E.3.3.1 im Anhang), so daß Anregungen in diese Orbitale mehr Gewicht bekommen. In der sadlej-pVTZ-Basis bewirken die A_k- und die BSR-Methode bereits für den minimalen primären Raum die Korrektur des Vorzeichens (vgl. Tabelle E.3.3.4 im Anhang).

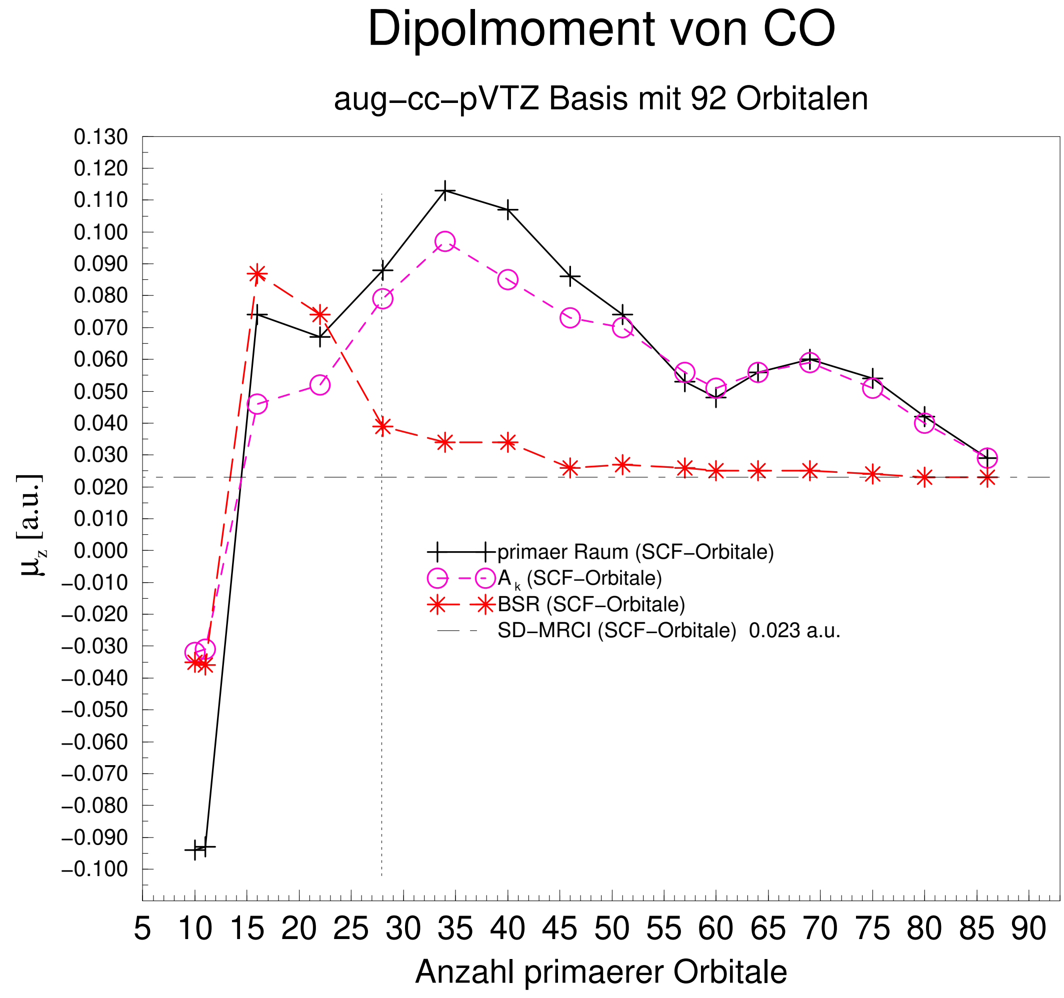

Abbildung 6.15: Vorzeichenwechsel im Dipolmoment von CO für SCF-Orbitale.

Anzahl primärer Orbitale	Anzahl Einfachanregungen
10	3
11	6
16	13
22	24
28	32
34	46

Tabelle 6.9: Anzahl der Einfachanregungen in der CO-Rechnung bei unterschiedlich großen primären Räumen.

Tabelle 6.9 gibt die Anzahl der Einfachanregungen im primären BSR-Raum für die ersten Datenpunkte in Abb. 6.15 an.
Ab etwa 16 primären Orbitalen, d.h. bei Berücksichtigung von 13 Einfachanregungen ergibt sich immer das richtige Vorzeichen im primären Raum und auch für die Störungskorrekturen. Die BSR-Korrektur bewirkt jedoch noch keine Verbesserung. Erst ab ca. 28 primären Orbitalen, d.h. 32 Einfachanregungen, liefert die BSR-Methode (unabhängig vom Basissatz) eine gute Korrektur.
Allerdings steigt die Anzahl der Doppelanregungen mit der Vergrößerung des primären Raumes ebenfalls beträchtlich. Deshalb sind weitere Untersuchungen notwendig, in denen nur einfach-angeregte externe Konfigurationen im primären Raum mitgenommen werden, um genauere Aussagen über die Bedeutung der Einfachanregungen machen zu können.
Bei der Berechnung der Dipolmomente über den Erwartungswert wird eine Veränderung der Orbitale unter Einfluß des äußeren Feldes nicht zugelassen. Der fehlende Effekt der Orbitalveränderungen wird durch den zusätzlichen Term $(\partial C_{\mu i}/\partial F_\alpha)$ in Gleichung (6.23) beschrieben. Nach Raghavachara und Pople [73] wird (für SCF-Orbitale) erst durch die Berücksichtigung der Einfachanregungen dieser Korrekturterm vernachlässigbar klein, so daß sich das richtige Vorzeichen für den Erwartungswert des Dipolmomentes von CO ergibt.
Damit läßt sich auch erklären, warum bei den Rechnungen mit natürlichen Orbitalen kein Vorzeichenfehler beobachtet wird. Durch die Orbitaltransformation ist nämlich ebenfalls zu erwarten, daß der Korrekturterm kleiner wird.
Der Vergleich der Abbildungen 6.7 und 6.15 zeigt außerdem, daß die BSR-Methode für natürliche Orbitale schneller mit wachsendem primären Raum auf das MRCI-Ergebnis konvergiert.
Verwendet man im primären Raum natürliche Orbitale, aber im sekundären Raum SCF-artige Orbitale (NO/SCFO), so konvergieren die BSR-Dipolmomente mit wachsendem primären Raum nicht so monoton wie im Falle natürlicher sekundärer Orbitale (Abb. 6.5 bis 6.8). Insbesondere bei FH sind SCF-artige sekundäre Orbitale deutlich schlechter. Für natürliche Orbitale ist der sekundäre Raum am stärksten besetzt und für SCF-artige Orbitale am schwächsten. In den berechneten Dipolmomenten äußert sich das so, daß die Werte für die beiden Orbitaltypen aus entgegengesetzten Richtungen gegen den SD-MRCI-Wert streben.

6.1.4 Quadrupolmomente

Die Quadrupolmomente sind abhängig von der Wahl des Koordinatenursprungs. Wie allgemein üblich wurde bei den Rechnungen der Schwerpunkt der Moleküle als Ursprung gewählt. Da der Quadrupolmoment-Tensor spurlos ist

$$\Theta_{xx} + \Theta_{yy} + \Theta_{zz} = 0, \tag{6.29}$$

reicht es, jeweils zwei Komponenten anzugeben. Für die linearen Moleküle genügt sogar eine Komponente

$$\Theta_{xx} = \Theta_{yy} = -\frac{1}{2}\Theta_{zz}. \tag{6.30}$$

In Tabelle 6.10 sind die SD-MRCI-Ergebnisse unter Verwendung natürlicher Orbitale angegeben. Interessant ist hierbei insbesondere das Quadrupolmoment von H_2CO, das erst in der cc-pVTZ-Basis gut beschrieben wird.
Für CO und H_2CO bewirkt die BSR-Korrektur eine Verbesserung sobald die Orbitale der 1. Nichtvalenzschale im primären Raum enthalten sind (Abb. 6.19 bis 6.21). Bei FH und H_2O dagegen liegt der Wert für das Quadrupolmoment des primären Raumes bereits so dicht am SD-MRCI-Ergebnis, daß die A_k- und BSR-Korrektur zu keine Verbesserung führen (Abb. 6.16 bis 6.18). Sie stellen vielmehr eine Verschlechterung dar, wobei jedoch der relative Fehler zum SD-MRCI-Ergebnis nur ca. 1% beträgt.

SD-MRCI-Quadrupolmomente in atomaren Einheiten (1 a.u. = $ea_0^2 \approx 1.3449$ Buckingham)						
	FH	H_2O		CO	H_2CO	
	$\Theta_{xx}^{(0)}$	$\Theta_{xx}^{(0)}$	$\Theta_{yy}^{(0)}$	$\Theta_{xx}^{(0)}$	$\Theta_{xx}^{(0)}$	$\Theta_{yy}^{(0)}$
cc-pVDZ	-0.782	-1.511	1.580	0.762	0.093	0.012
aug-cc-pVDZ	-0.850	-1.795	1.888	0.773	0.081	0.162
sadlej-pVTZ	-0.861	-1.800	1.895	0.738	0.096	0.124
cc-pVTZ	-0.811	-1.650	1.747	0.735	-0.028	0.133
aug-cc-pVTZ	-0.850	-1.788	1.897	0.744		
Experiment	-0.875	-1.86	1.96	0.72	-0.07	0.00

Tabelle 6.10: SD-MRCI-Quadrupolmomente für FH, H_2O, CO und berechnet mit natürlichen Orbitalen. Die experimentellen Daten wurden aus den in [64] angegebenen Daten für Θ_{zz} und Θ_{xx} berechnet.

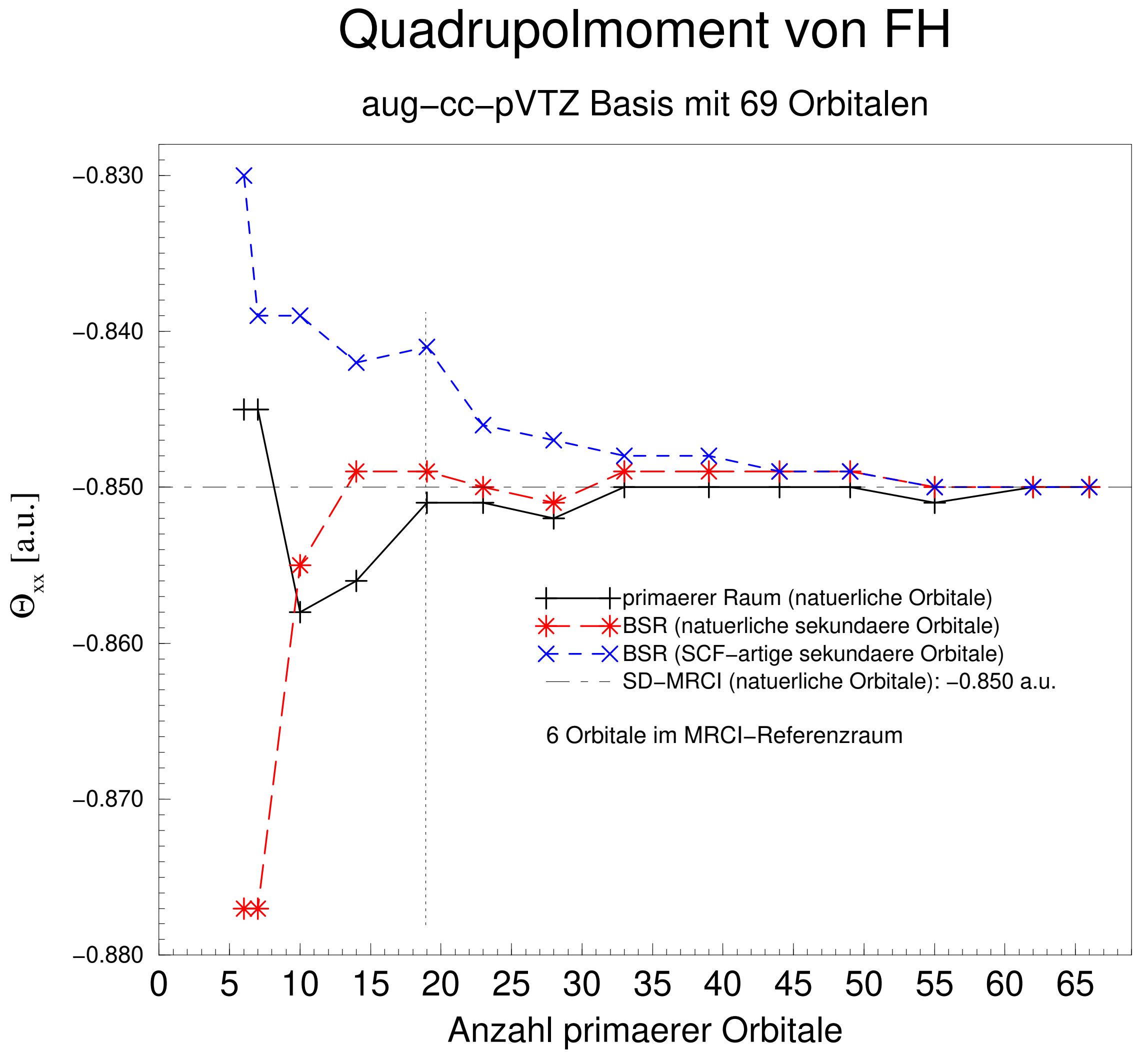

Abbildung 6.16: Abhängigkeit des Quadrupolmomentes von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet. Die senkrechte Linie bei 19 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

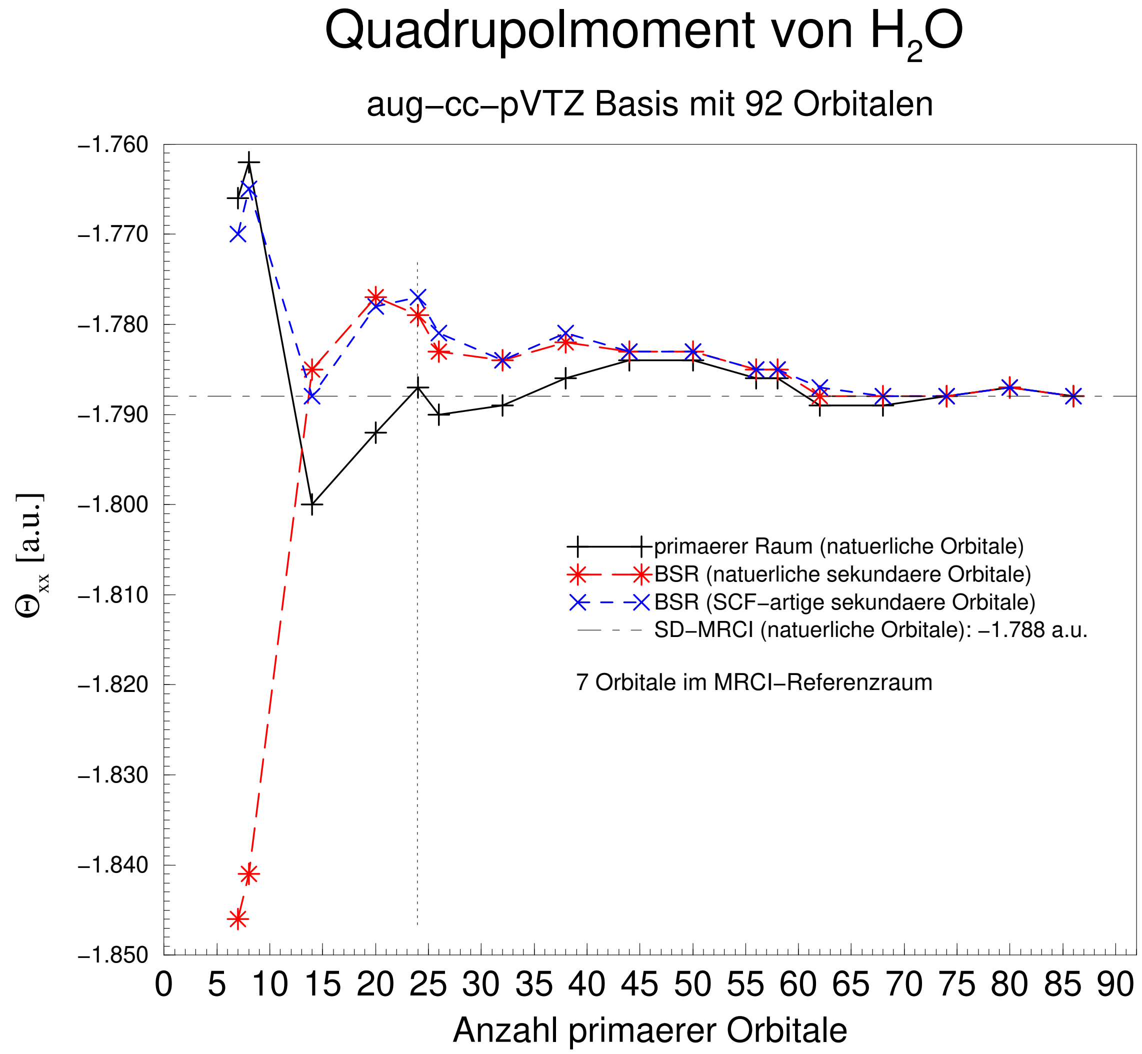

Abbildung 6.17: Abhängigkeit des Quadrupolmomentes von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet. Die senkrechte Linie bei 24 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

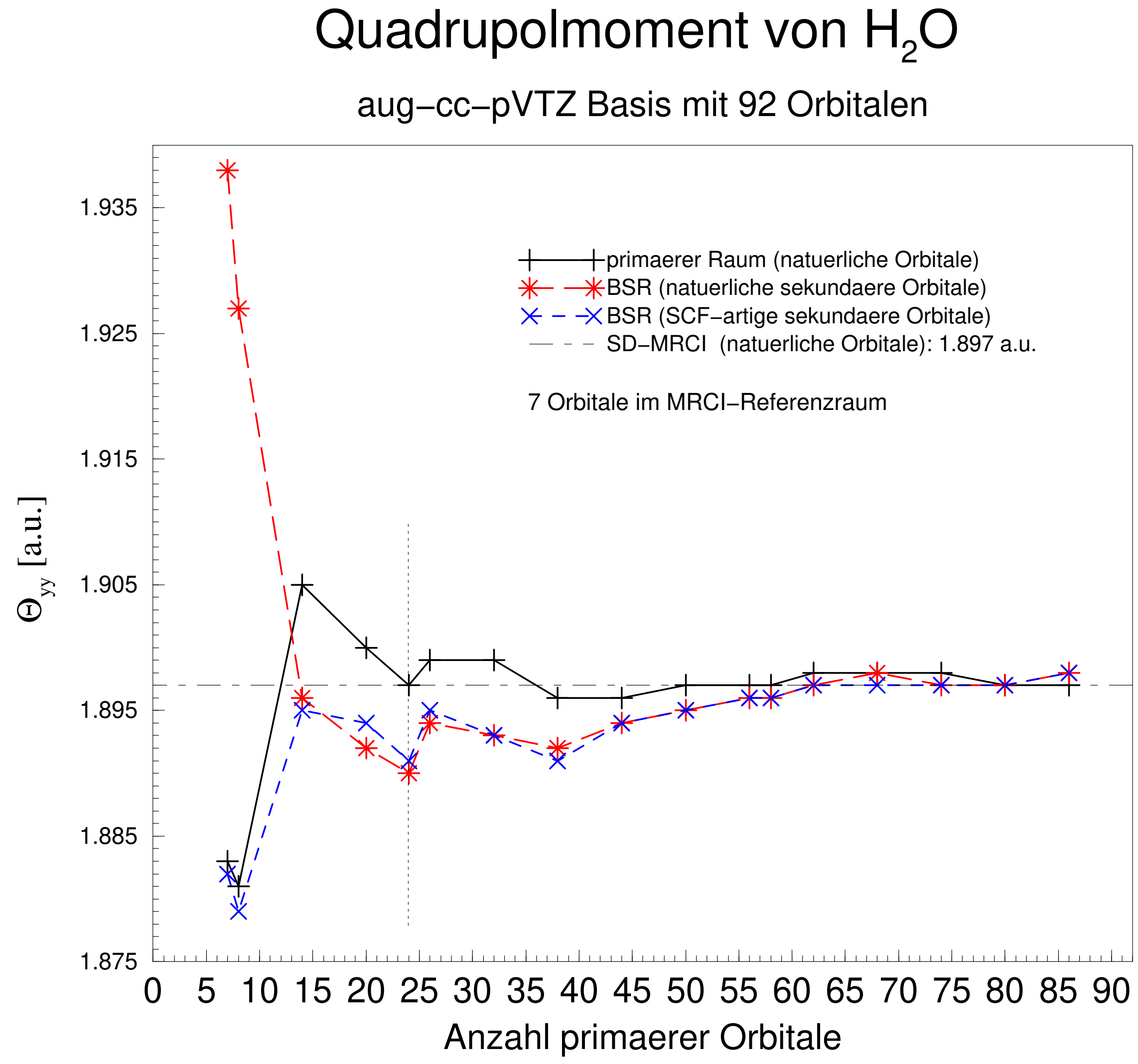

Abbildung 6.18: Abhängigkeit des Quadrupolmomentes von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet. Die senkrechte Linie bei 24 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

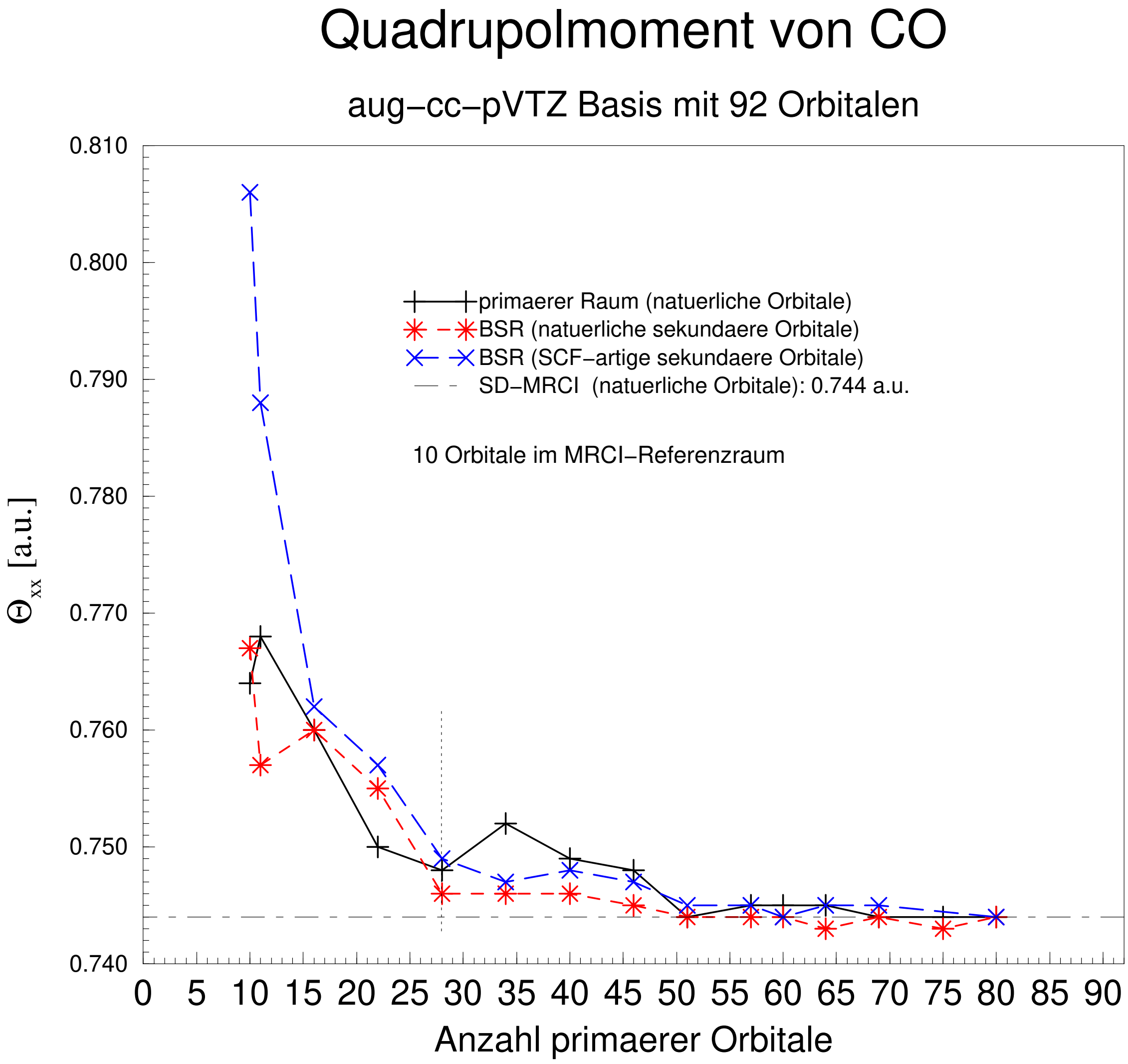

Abbildung 6.19: Abhängigkeit des Quadrupolmomentes von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet. Die senkrechte Linie bei 28 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der 1. Nichtvalenzschale.

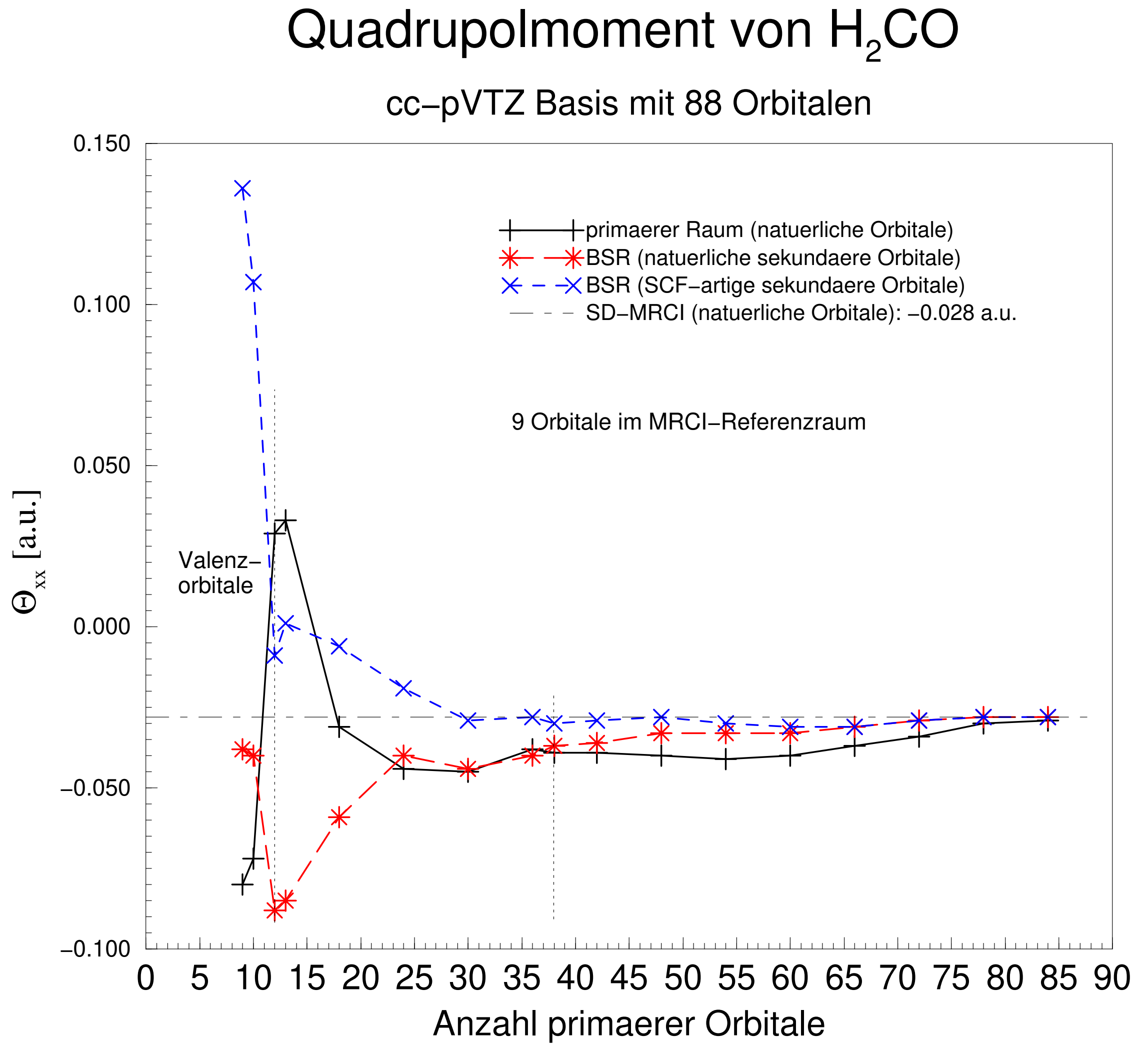

Abbildung 6.20: Abhängigkeit des Quadrupolmomentes von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet. Die senkrechte Linie bei 12 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der Valenzschale und die Linie bei 38 Orbitalen die 1. Nichtvalenzschale.

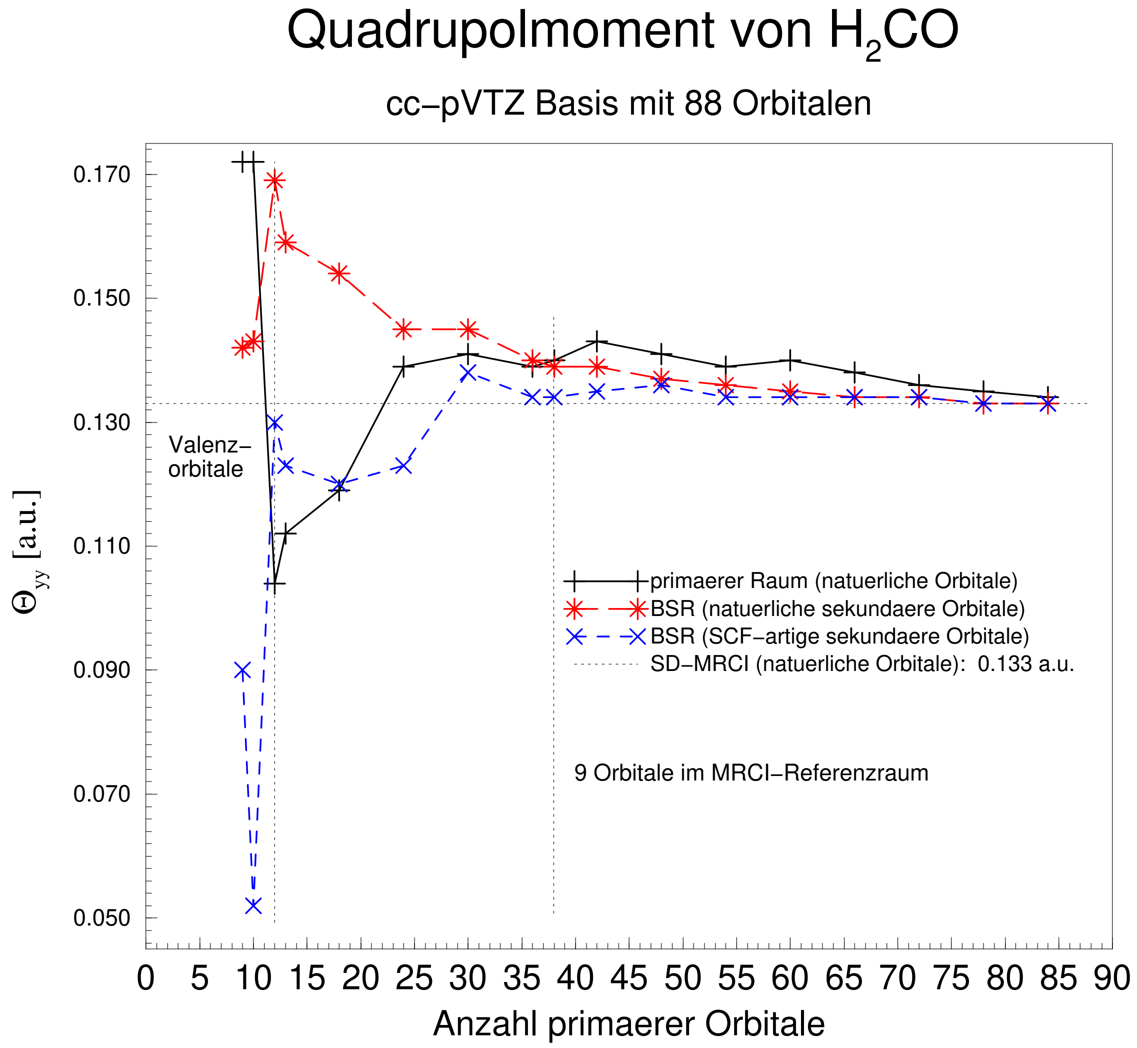

Abbildung 6.21: Abhängigkeit des Quadrupolmomentes von der Partitionierung. Im primären Raum werden stets natürliche Orbitale verwendet. Die senkrechte Linie bei 12 Orbitalen kennzeichnet die Grenze der Valenzschale und die Linie bei 38 Orbitalen die 1. Nichtvalenzschale.

6.2 Vergleich mit anderen Methoden

Der Vergleich mit Daten, die für andere Methoden veröffentlich wurden, ist aufgrund der Verwendung unterschiedlichster Basissätze und Referenzräume nur bedingt möglich und sinnvoll. Eine Zusammenstellung verschiedenster Resultate für Dipol- und Quadrupolmomente findet man in [64].
Hier soll die BSR nur mit zwei ähnlichen Methoden, nämlich der B_k korrigierten MRD-CI und der CASPT2 verglichen werden.

6.2.1 MRD-CI

Rechnungen mit der MRD-CI-Methode wurden von Bündgen et. al. [64] für den sadlej-pVTZ-Basissatz durchgeführt. Dabei bestimmten sie - analog zu dieser Arbeit - die Multipolmomente über den Erwartungswert der MRD-CI-Wellenfunktion. Um die MRD-CI-Wellenfunktion zu erhalten, wurde wie folgt vorgegangen:
Anhand einer SDCI-Rechnung in den kanonischen SCF-Orbitalen wurden zunächst diejenigen Konfigurationen mit Koeffizienten $c_i^2 > 0.001$ als Referenzkonfigurationen für eine MRD-CI-Rechnung extrahiert, mit deren Dichtematrix natürliche Orbitale generiert werden konnten.
Sodann wurde in diesen natürlichen Orbitalen wiederum eine SDCI-Rechnung durchgeführt, um die Referenzkonfigurationen für die endgültige MRD-CI-Rechnung neu festzulegen. Das Selektionskriterium hierfür war ebenfalls das Koeffizientenquadrat $c_i^2 > 0.001$.
Das von Bündgen et. al. für die SDCI bzw. MRD-CI verwendete Programmpaket war allerdings nur in der Lage, maximal 32000 Konfigurationen in der CI-Entwicklung zu berücksichtigen. Deshalb wurden die Doppelanregungen aufgrund einer Energieschranke von $T_{CI} \approx 10^{-7}$ Hartree selektiert. Einfachanregungen wurden dagegen stets explizit in der CI-Entwicklung einbezogen. Die nicht selektierten Doppelanregungen trugen nur in Form einer (rayleigh-schrödinger-artigen) A_k-Korrektur zur Energie bei. Ein Extrapolationsschema ist nicht verwendet worden.
Im Hinblick auf die zu berechnenden Erwartungswerte ermöglichten Bündgen et. al. ebenfalls eine Relaxation der Koeffizienten der primären Konfigurationen. Hierzu verwendeten sie die B_k-Methode in einer rayleigh-schrödinger-artigen Form. Aufgrund "numerischer Erfahrung" bezogen sie jedoch nur diejenigen primären Konfigurationen in die Iteration ein, deren Koeffizienten in der MRD-CI-Wellenfunktion größer als $T_{B_k} = 0.01$ war. Dieses sind nur ein geringes Vielfaches der im Referenzraum enthaltenen Konfigurationen. Alle Einfachanregungen bezüglich des Referenzraum wurden aber generell in der B_k-Prozedur berücksichtigt.
Ein wesentlicher Unterschied zu den BSR-Rechnungen dieser Arbeit ist, daß bei Bündgen et. al. sowohl die Festlegung des Referenzraumes als auch die Partitionie-

Gesamtzahl der Konfigurationen = 122909					
	N_{ref}	Energie [H]	$\mu_z^{(0)}$ a.u.	$\Theta_{xx}^{(0)}$ a.u.	$\Theta_{yy}^{(0)}$ a.u.
SCF		-76.0529	0.780	-1.795	1.894
SD-MRCI	28	-76.2734	0.726	-1.800	1.895
primär	8 Orbitale	-76.1276	0.734	-1.776	1.883
+ **BSR**	(317)	-76.3092	0.736	-1.783	1.897
primär	24 Orbitale	-76.2699	0.729	-1.791	1.890
+ **BSR**	(29885)	-76.2736	0.726	-1.791	1.889
Bündgen et. al.: primäre Konfigurationen = 31088 (T_{CI} = 0.013 μH)					
	N_{ref}	Energie [H]	$\mu_z^{(0)}$ a.u.	$\Theta_{xx}^{(0)}$ a.u.	$\Theta_{yy}^{(0)}$ a.u.
SCF		-76.0545	0.780	-1.795	1.895
MRD-CI	44	-76.2958	0.723	-1.805	1.900
+ B_k		-76.2963	0.722	-1.804	1.899

Tabelle 6.11: Gegenüberstellung der Multipoldaten von Bündgen et. al. [64] und der in dieser Arbeit ermittelten Werten für den sadlej-pVTZ-Basissatz. Die Anzahl von 28 Referenzzuständen entspicht der Berücksichtigung sämtlicher 7 Core- und Valenzorbitale im Referenzraum. Für den primären Raum der BSR wurde die Anzahl der darin enthaltenen Konfigurationen in Klammern angegeben.

rung konfigurationsbasiert aufgrund einer Selektionsschranke erfolgt. Eine geeignete Selektionschranke muß dabei empirisch festgelegt werden und orientiert sich an den Kapazitäten des Programmes. Diese Vorgangsweise ist verglichen mit der bei der BSR angewandten orbitalbasierten Partitionierung wenig intuitiv. Insbesondere ist eine Aussage über die Art der im primären Raum enthaltenen Konfigurationen nicht möglich. Deshalb nehmen Bündgen et. al. explizit sämtliche Einfachanregungen im primären Raum mit.
Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß Bündgen et. al. nur Rayleigh-Schrödinger-Störungskorrekturen verwenden. Dadurch ist ein geringerer Relaxationseffekt zu erwarten.
Die Ergebnisse von Bündgen et. al. sind für H_2O in Tabelle 6.11 den Ergebnissen dieser Arbeit gegenübergestellt. Trotz gleicher Geometrie und Benutzung desselben Basissatzes konnten die SCF-Ergebnisse von Bündgen et. al. nicht exakt reproduziert werden[6]. Die MRD-CI-Energie und BSR-Energie bilden keine variationelle obere Schranke und liegen in beiden Fällen unterhalb der SD-MRCI-Energie.
Beim Vergleich der MRD-CI- und BSR-Daten muß beachtet werden, daß die verwendeten Referenzräume und damit die Gesamt-Hilbert-Räume unterschiedlich groß sind. Der primäre Raum in der MRD-CI-Rechnung beinhaltete 31088 Konfigurationen. Das entspricht ungefähr den 29885 Konfigurationen in der BSR-Rechnung mit

[6] Unsere SCF-Daten wurden mit Gaussian-94 überprüft.

24 primären Orbitalen. Bei 24 primären Orbitalen ergeben sich 24 Einfachanregungen bezogen auf den Hartree-Fock-Zustand. Bündgen et. al. nehmen dagegen immer sämtliche Einfachanregungen des Gesamt-Hilbert-Raumes explizit in den primären Raum hinein.
Beide Methoden liefern ähnliche Resultate. Das kann so interpretiert werden, daß die 24 Einfachanregungen bei der BSR-Rechnung mit 24 primären Orbitalen offenbar ausreichend sind. Die Anzahl von 24 primären Orbitalen entspricht gerade der Hinzunahme der ersten nichtvalenten Schale.
Die Relaxation spielt für beide Methoden bei den Quadrupolmomenten kaum eine Rolle. Beim Dipolmoment ergibt sich für das BSR-Verfahren aber eine größere Korrektur, durch die sogar der Wert des SD-MRCI-Dipolmomentes erreicht wird.

6.2.2 CASPT2

Bei der Berechnung des Grundzustand-Dipolmomentes von Wasser mit der CASSCF bzw. CASPT2-Methode durch Urban et. al. [77] sowie Klein et. el [78] wurde eine (14s9p4d3f)/[6s5p3d2f] bzw. eine (17s11p5d3f)/[9s7p4d2f] Basis für das Sauerstoffatom und eine (8s4p3d)/[4s3p2d] Basis für das Wasserstoffatom verwendet. Zum Vergleich müssen daher BSR-Daten für den größten Basissatz (aug-pVTZ) herangezogen werden, der aber für das Sauerstoffatom noch erheblich weniger Orbitale aufweist. Mit R(OH) = 1.81117 a_0 und $\angle$HOH = 104.44° ist die Geometrie bei den CASSCF/CASPT2-Rechnungen etwas anders als bei den BSR-Rechnungen (vgl. Tabelle 6.1) gewählt worden.
Bei Urban et. al. wurden die Dipolmomente über den Erwartungswert bestimmt, wogegen Klein et. al die Energieableitungen[7] verwendeten. Obwohl die CASSCF-Methode das Hellmann-Feynman-Theorem erfüllen sollte, geben beide Studien für denselben aktiven Raum[8] (6/3/3/0) und auch sonst gleiche Parameter unterschiedliche CASSCF-Dipolmomente an (vgl. Tabelle 6.13 und 6.12).
Analog zur BSR, wo es kein a-priori-Kriterium für die erforderliche Größe des primären Raumes gibt, ist auch die notwendige Größe des CASSCF-Raumes nicht im voraus determinierbar. Deshalb wurde von Klein et. al. das Verhalten der CASSCF-Dipolmomente bei wachsendem aktiven Raum mit bis zu 16 Orbitalen untersucht. Dabei zeigte sich eine unregelmäßige Fluktuation der CASSCF-Dipolmomente (Tabelle 6.12). Selbst für große aktive Räume waren die CASSCF-Ergebnisse zudem unzureichend. Als Referenzwert für die ausreichende Behandlung dynamischer Korrelationen kann hierbei das Dipolmoment von 0.7236 a.u. einer Single-Referenz-CCSD(T) von Raghavachari et. al. [79] gelten.

[7] Für das Dipolmoment wurde ein externes Feld von ±0.005 a.u. benutzt und ein parabolischer Fit bestimmt.

[8] Zur Kennzeichnung der aktiven bzw. primären Räume für H_2O werden die darin enthaltenen aktiven Orbitale der Symmetrie $(a_1/b_2/b_1/a_2)$ angegeben.

Klein et. al. [78] Basis: O(17s11p5d3f)/[9s7p4d2f]; H(8s4p3d)/[4s3p2d]			
CAS-Raum	Konfigurationen	**CASSCF**	**CASPT2**
(3/2/1/0)		0.7421	0.6631
(4/2/2/0)	492	0.7486	0.7302
(5/2/2/0)	1436	0.7390	0.7296
(6/3/3/0)	18153	0.7440	0.7268

Tabelle 6.12: Dipolmoment von H_2O berechnet mittels Energieableitungen für unterschiedliche aktive Räume (aus [78] Tabelle1). Das $1a_1$-Orbital ist bei allen Rechnungen eingefroren, so daß der (3/2/1/0) CAS-Raum gerade alle Valenzorbitale enthält. Die Anzahl der Konfigurationen in der CASSCF wurden [77] entnommen.

Basis: O(11s6p3d2f)/[5s4p3d2f]; H(6s3p2d)/[4s3p2d]							
SD-MRCI: Gesamtzahl der Konfigurationen in der CI-Entwicklung = 679672							
CAS-Raum	Konfig.	$\mu_z^{(0)}$ a.u.		$\Theta_{xx}^{(0)}$ a.u.		$\Theta_{yy}^{(0)}$ a.u.	
(2/2/1/0)	28	0.724		-1.788		1.897	
BSR:							
prim. Raum	Konfig.	$\mu_z^{(0)}$ a.u.		$\Theta_{xx}^{(0)}$ a.u.		$\Theta_{yy}^{(0)}$ a.u.	
		primär	+BSR	primär	+BSR	primär	+BSR
(3/2/1/0)	65	0.723	0.767	-1.766	-1.846	1.883	1.938
(8/7/3/1)	18285	0.731	0.728	-1.792	-1.777	1.900	1.892
(19/9/6/3)	62709	0.730	0.725	-1.789	-1.784	1.899	1.893
Urban et. al [77] Basis: O(17s11p5d3f)/[9s7p4d2f]; H(8s4p3d)/[4s3p2d]							
CASSCF:							
CAS-Raum	Konfig.	$\mu_z^{(0)}$ a.u.		$\Theta_{xx}^{(0)}$ a.u.		$\Theta_{yy}^{(0)}$ a.u.	
(6/3/3/0)	18153	0.725		-1.853		1.937	

Tabelle 6.13: Dipolmomente für H_2O berechnet über den Erwartungswert. Im Referenzraum der SD-MRCI ist neben dem ausgefrorenen $1a_1$-Orbital noch das $2a_1$-Orbital inaktiv, so daß der angegebene (2/2/1/0) CAS-Raum gerade alle Valenzorbitale enthält. Bei den primären Orbitalen der BSR dagegen ist nur das $1a_1$-Orbital eingefroren, aber das $2a_1$-Orbital aktiv. Die Bezeichung ist also identisch mit der des CASSCF-Raumes Tabelle (6.12).

Die fehlenden Korrelationen mit Zuständen außerhalb des aktiven Raumes können durch die zustandsspezifische CASPT2-Störungsrechnung berücksichtigt werden. Im Prinzip entspricht dieses Vorgehen einer intern-kontrahierten SD-MRCI mit dem CASSCF-Raum als Referenzraum. Im Grenzfall großer aktiver Räume strebt die CASPT2 daher gegen die Full-CI im gesamten Orbitalraum. Der Aufwand steigt aber mit der Anzahl der Konfigurationen im aktiven Raum exponentiell an.
Es zeigt sich, daß für alle aktiven Räume, die mehr als nur die Valenzorbitale enthalten, die CASPT2-Dipolmomente bereits dicht beisammen liegen (Tabelle 6.12). Diese Stabilität der CASPT2-Daten bei wachsendem aktiven Raum wird als ausreichende Berücksichtigung der dynamischen Korrelationen durch die CASPT2 interpretiert. Die dynamischen Korrelationen verringern offenbar stets den Betrag des Dipolmomentes gegenüber der CASSCF.
Die Vergrößerung des aktiven Raumes in der CASSCF/CASPT2-Methode entspräche einer Erweiterung des MRCI-Referenzraumes in dieser Arbeit. Dieser wird aber in allen Rechnungen zu H_2O als (2/2/1/0) CAS-Raum mit eingefrorenem $1a_1$- und inaktivem $2a_1$-Orbital gebildet. Er beinhaltet also gerade alle Valenzorbitale. Dementsprechend kann das SD-MRCI-Ergebnis (Tabelle 6.13) mit dem CASPT2-Ergebnis für den aktiven (3/2/1/0) Raum (Tabelle 6.12) verglichen werden. Während die CASPT2 für diesen aktiven Raum dynamische Korrekturen noch nicht adäquat zu behandeln scheint, ergibt die SD-MRCI ein Dipolmoment, das gut mit dem CCSD(T)-Wert übereinstimmt. Somit ist die Beschränkung der BSR auf den Hilbert-Raum dieser SD-MRCI gerechtfertigt.
Für den primären (3/2/1/0)-Raum der BSR-Methode, der ebenfalls nur die Valenzorbitale enthält, ist das mit der BSR berechnete Dipolmoment noch unzulänglich. Der gute Wert für das Dipolmoment des primären Raumes ist vermutlich Zufall, da er sich für größere primäre Räume verschlechtert.
Die Vergrößerung des primären Raumes in der BSR-Methode bedeutet nur die Hinzunahme externer Konfigurationen der SD-MRCI-Rechnung also kein exponentielles Anwachsen. Es zeigen sich dabei analog zur CASSCF Schwankungen im Dipolmoment des primären Raumes. Die BSR-Korrekturen dagegen sind ähnlich stabil wie die CASPT2-Korrekturen und konvergieren stetig gegen das SD-MRCI-Ergebnis. Für eine vergleichbare Anzahl an Konfigurationen im aktiven bzw. primären Raum stimmen die Dipolmomente der CASPT2 und der BSR-Methode gut überein.
Das schlechtere Abschneiden der CASSCF bei Klein et al. (Tabelle 6.12) gegenüber dem primären Raum der BSR-Rechnungen kann dadurch begründet werden, daß im primären BSR-Raum bereits dynamische Korrelationsbeiträge externer Konfigurationen enthalten sind, die im Falle der CASSCF erst durch die CASPT2-Korrektur berücksichtigt werden. Allerdings liegt das über den Erwartungswert bestimmte CASSCF-Dipolmoment von Urban et. al im Bereich der Werte für den primären BSR-Raum, so daß hier möglicherweise die unterschiedliche Berechnungsmethode auch eine Rolle spielt.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde exemplarisch an Multipolmomenten untersucht, inwieweit die energieoptimierende BSR-Methode zur approximativen Bestimmung von Ein-Elektron-Operator-Erwartungswerten geeignet ist.
Die BSR ist eine Näherungsmethode zur SD-MRCI. Sie beruht auf der Partitionierung des Hilbert-Raumes in einen primären Referenzraum und einen sekundären Raum, der in 2. Ordnung Multi-Referenz-Störungsrechnung behandelt wird.
Während aufgrund des Brillouin-Theorems Einfachanregungen bezüglich des Hartree-Fock-Zustandes kaum zur Korrelationsenergie beitragen, sind sie eminent wichtig, um die elektrischen Eigenschaften eines Moleküls korrekt zu beschreiben. Dieses äußert sich in ihrem Beitrag zur Ein-Teilchen-Dichtematrix.
In 2. Ordnung Multi-Referenz-Störungsrechnung können Einfachanregungen aber gerade wegen des Brillouin-Theorems nur indirekt über die Doppelanregungen in die Dichtematrix eingehen, wenn sie nicht bereits direkt im Referenzraum enthalten sind. Dementsprechend ist zu erwarten, daß für Ein-Elektron-Operator-Erwartungswerte mehr Referenzkonfigurationen als bei der Berechnung von Korrelationsenergien notwendig sind.
Diese Erwartung konnte bei der Berechnung von Multipolmomenten mit der BSR-Methode bestätigt werden. Dabei erwies sich die BSR-Methode als eine kontrollierbare Approximation zur SD-MRCI, die mit wachsendem primären Raum systematisch besser wird. Das beobachtete nahezu montone Konvergenzverhalten der BSR-Dipolmomente wird offenbar durch die in der BSR enthaltene Relaxation des primären Raumes bewirkt. Ohne diese Relaxation sind die berechneten Dipolmomente in Abhängigkeit vom primären Raum Schwankungen unterworfen und konvergieren langsamer gegen die SD-MRCI-Werte.
Es konnten Indizien dafür gefunden werden, daß insbesondere die Berücksichtigung von Einfachanregungen im primären Raum zu einer Verbesserung der BSR-Multipolmomente führen. Das steht im Einklang mit anderen Studien, in denen Einfachanregungen explizit in der Referenzwellenfunktion berücksicht wurden. In-

wieweit sich eine schnellere Konvergenz der BSR-Methode bei kleineren primären Räumen durch eine derartige Single-Substitution ergibt, muß jedoch noch untersucht werden.
Es gibt für die BSR kein gesichertes a-priori-Kriterium für die geeignete Wahl des primären Raumes bei der Berechnung von Multipolmomenten. In der Praxis, wenn keine SD-MRCI-Rechnung zum Vergleich möglich ist, kann die Genauigkeit der BSR-Multipolmomente aber aufgrund ihrer nahezu monotonen Konvergenz mit wachsendem primären Raum festgelegt werden, indem die Stabilität der BSR-Daten bei Vergrößerung des primären Raumes als Indiz für einen ausreichenden primären Raum gedeutet wird.
Im Vergleich mit der SD-MRCI wurden mit der BSR bereits adäquate Ergebnisse erzielt, wenn nur etwa 5% der SD-MRCI-Konfigurationen in der CI-Entwicklung des primären Raumes berücksichtigt wurden. Das BSR-Verfahren ist somit auch für die Berechnung von Multipolmomenten eine effiziente Methode.
Untersuchungen mit unterschiedlichen sekundären Orbitalen zeigten keine signifikanten Unterschiede in der Konvergenz mit wachsendem primären Raum. Bei den Dipolmomenten wurde beobachtet, daß SCF-artige Orbitale und natürliche Orbitale stets aus entgegengesetzten Richtungen gegen den SD-MRCI-Wert streben. Auch wenn dieses für Quadrupolmomente nicht immer der Fall ist, sollten daher noch Rechnungen mit sogenannten K-Orbitalen [80] durchgeführt werden. K-Orbitale versuchen Abschirmungseffekte zu berücksichtigen und müßten aufgrund ihrer Konstruktion im Ergebnis zwischen den anderen beiden Orbitaltypen liegen.
Ein weiteres Anliegen dieser Arbeit war es, die BSR-Methode in Relation zu verwandten Verfahren wie der MRD-CI und CASPT2 stellen. Es zeigt sich, daß die BSR vergleichbare Ergebnisse erzielt.
Gegenüber der MRD-CI besitzt die BSR-Methode aber den Vorteil einer intuitiveren orbitalbasierten Partitonierung. Hierdurch ist auch die Verwaltung der Matrixelemente des primären Raumes erheblich weniger aufwendig, so daß die BSR das effizientere Verfahren ist.
Für die CASPT2-Methode wächst der aktive Raum exponentiell mit der Anzahl der Orbitale, weil sämtliche möglichen Anregungen darin enthalten sind. Deshalb sind nur kleine aktive Räume mit wenigen Orbitalen möglich. Die dynamische Korrelationen durch höhere Orbitale gehen deshalb größtenteils nur störungstheoretisch ein. Aufgrund der internen Kontraktion dieser Methode wird außerdem eine Relaxation der Koeffizienten im aktiven Raum nicht ermöglicht. Demgegenüber nimmt der Aufwand in der BSR-Methode nur etwa quadratisch mit der Anzahl der primären Orbitale zu, weil in die externen Orbitale nur die wichtigsten Anregungen (nämlich Einfach- und Zweifachanregungen) zugelassen werden. Dadurch können die Korrelationen zwischen einer größeren Zahl von Orbitalen in der CI-Entwicklung berücksichtigt werden. Zusätzlich beinhaltet die BSR-Methode eine Relaxation des primären Raumes aufgrund der Korrekturen des sekundären Raumes. Damit sollte die BSR-

Methode insbesondere größere Basissätze besser als die CASPT2-Methode behandeln können.
Die Intention des BSR-Verfahrens als Näherung zur SD-MRCI besteht gerade darin, die Verwendung größerer Basissätze zu ermöglichen und damit den basissatzbedingten Abschneidefehler zu verringern. Bisherige Rechnungen waren zum Teil wegen der zur Verfügung stehenden Computer, aber auch wegen einer ungünstigen Implementierung der Vier-Index-Transformation auf Triple-Zeta-Basis-Sätze limitiert. Durch eine erneuerte Programmversion und leistungsfähigere Computer sollten inzwischen auch Rechnungen für die Quadrupel-Zeta- und Quintupel-Zeta-Basissätze von Dunning et. al [105] möglich sein. Dabei wird sich zeigen, inwiefern für die Multipolmomente mit zunehmender Basisgröße auch die für akzeptable Ergebnisse erforderliche Größe des primären Raumes noch zunimmt.
Nachdem das BSR-Verfahren auch erfolgreich zur Bestimmung von Anregungsenergien eingesetzt wurde [81], ist als weiterer Schritt die Berechnung von Dipolmomenten für angeregte Zustände denkbar. Entsprechende Studien [78], [82] ergeben für die niedrigsten angeregten Zustände von Wasser einen Wechsel in der Orientierung des Dipolmomentes und weisen ausdrücklich auf die große Bedeutung der dynamischen Korrelationen für die elektrischen Eigenschaften der angeregten Zustände des Wassermoleküls hin. Die Berechnung dieser Dipolmomente dürfte daher einer weiterer interessanter Test für die BSR-Methode sein.

Anhang A

Auswahl der Basissätze

Die Wahl geeigneter Basissätze ist von entscheidender Bedeutung für die Qualität quantenchemischer Rechnungen ([83], [84], [85]). An dieser Stelle soll jedoch nur auf einige grundlegende Aspekte zu diesem Thema eingegangen werden.
Unter einem atomaren Basissatz versteht man einen Satz orthonormaler Einteilchenfunktionen, die die räumlichen Orbitale eines Atoms beschreiben. Die Einteilchenbasis eines Moleküls setzt sich daraus als Linearkombination der um die jeweiligen Atomkerne zentrierten atomaren Basissätze zusammen. Dieses ist sinnvoll, da auch in einem Molekül die inneren Schalen der darin enthaltenen Atome stark um die jeweiligen Atomkerne lokalisiert sind[1]. Andererseits müssen auch genügend delokalisierte Orbitale vorhanden sein, um die internuklearen Regionen durch die Basis beschreiben zu können. Das ist insofern ein Problem, als man sich bei der numerischen Berechnung eines Moleküls auf eine endliche Anzahl der unendlich vielen Basisfunktionen beschränken muß. Deshalb kann es je nach der zu bestimmenden physikalischen Größe wichtig sein, daß der Basissatz bestimmte Regionen im Raum besonders gut darstellt. So sind für Polarisierbarkeiten diffuse Basisfunktionen wichtig, die eine Deformation der Elektronenladungswolke durch ein externes Feld beschreiben können, wogegen für die Spin-Orbit-Kopplung besonders Orbitale nahe am Kern gut beschrieben werden müssen.
Die Wahl der molekularen Basis enthält somit zwei grundsätzliche Fehlerquellen: den Basissatz-Superpositionsfehler und den Abschneidefehler.
Der Basissatz-Superpositionsfehler ist durch die Entwicklung nach unterschiedlich zentrierten, atomaren Basissätzen bedingt. Wenn nämlich zwei Atomkerne sehr nahe beieinander liegen, dann überlappen sich die atomaren Basisfunktionen stark, was zu einer höheren variationellen Freiheit in diesem Bereich führt. Mit zunehmendem

[1] Im Molekül wird die räumliche Ausdehnung der inneren Schalen sogar geringer sein als beim Einzelatom. Deshalb werden die atomaren Basissätze entsprechend reskaliert. Es haben sich für jedes Element Standardskalierungen durchgesetzt. Sie wurden aus dem Mittelwert der Exponenten bestimmt, die sich bei der Optimierung für kleinere Moleküle ergeben haben (siehe [4], S. 185f).

Abstand der Kerne nimmt die variationelle Freiheit der Basis bei der Bestimmung der Grundzustandsenergie dementsprechend ab. Die für verschiedene Geometrien ermittelten Grundzustandsenergien sind daher genaugenommen nicht vergleichbar. Dieser Fehler kann jedoch gering gehalten werden, wenn die atomaren Basissätze so groß gewählt werden, daß sie bereits hinreichende variationelle Freiheit beinhalten. Dann können bei größerem Abstand lokale Basisfunktionen die Orbitale der Nachbaratome ersetzen.
Der Superpositionsfehler kann durch verschiedene Rechnungen abgeschätzt und korrigiert werden (siehe [84]). Für die in dieser Arbeit verwendeten Basissätze ist er vernachlässigbar und ohne Einfluß auf die Daten, die ohnehin ausschließlich in der Gleichgewichtsgeometrie ermittelt werden.
Der Abschneidefehler entsteht durch die Beschränkung auf endliche atomare Basissätze. Hierbei gilt es, einen Kompromiß zwischen Rechengenauigkeit und Rechenaufwand zu finden, denn der Rechenaufwand wächst exponentiell mit der Größe der molekularen Basis. Andererseits ist die Bedeutung des Abschneidefehlers nicht zu unterschätzen, denn es zeigt sich bei den unterschiedlichsten Ab-Initio-Methoden, daß die Hauptfehlerquelle für unzureichende Ergebnisse in die Wahl zu kleiner Basissätze liegt. Keine noch so aufwendige Methode wie z. B. Störungsrechnung hoher Ordnung oder eine hohe Ordnung in der Konfigurationsentwicklung der CI-Methoden kann den Abschneidefehler kompensieren. Die Benutzung größerer Basissätze ist deshalb meist wichtiger als die Auswertung von Korrelationstermen höherer Ordnung. Vor diesem Hintergrund ist die in dieser Arbeit verwendete BSR-Methode als ein Näherungsverfahren zur MRCI zu sehen, die gerade die Verwendung größerer Basissätze ermöglicht.
Für den Abschneidefehler in quantenchemischen Ab-Initio-Rechnungen können rigorose Schranken bestimmt werden. Diese sind zu groß, um hilfreich zu sein [86]. Deshalb begnügt man sich pragmatisch mit dem Vergleich numerischer Ergebnisse mit den Daten aus Experimenten und gewinnt daraus empirische Erfahrungen für die relative Genauigkeit eines Basissatzes in Bezug auf molekulare Größen[2].

In der Quantenchemie werden hauptsächlich zwei Arten von Basisfunktionen verwendet, nämlich die exponentiellen "Slater-Type-Orbitals" (STO) [87],[88],[89] und die "Gaussian-Type-Orbitals" (GTO) [90],[91],[92].

[2]Die Qualität eines Basissatzes zeigt sich deutlich bei der Berechnung magnetischer Eigenschaften. Bekanntlich sollten magnetische Größen ebenso wie das eichinvariante Vektorpotential unabhängig von der Wahl des Koordinatenursprungs sein. Während für Rechnungen mit vollständigen Basissätzen die magnetischen Größen unabhängig von der Wahl des Vektorpotentials bzw. des Ursprunges sind, führen Rechnungen mit endlichen Basissätzen zu nicht eichinvarianten Ergebnissen. Der Einfluß der Eichtransforamtion auf die Ergebnisse ist ein Indiz für die Güte des Basissatzes.

A.1 Slaterartige Basisfunktionen

Bei slater-artigen Basisfunktionen wird in Analogie zum Wasserstoffatom der Radialteil so gewählt, daß er einer Wasserstoffeigenfunktion mit maximalem Drehimpuls $l = n - 1$ entspricht:

$$\psi_{nlm}^{STO}(r, \theta, \phi; \zeta_s) = \frac{(2/\zeta_s)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta_s r} Y_{lm}(\theta, \phi), \tag{A.1}$$

wobei bereits der 'Slater-Orbital-Index' bzw. 'Slater-Exponent' $\zeta_s = \frac{Z}{n}$ benutzt wurde. Diese Basisfunktionen lösen die radiale Eigenwertgleichung

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}))\psi = E\psi \tag{A.2}$$

mit dem effektiven Potential

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2} \tag{A.3}$$

und der Energie

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{\zeta_s^2}{2}. \tag{A.4}$$

Sie enthalten aber keine Nullstellen im Radialanteil, so daß Wellenfunktion mit radialen Knoten (wie bereits im Fall der 2s-Wellenfunktion des Wasserstoffes) durch eine Linearkombination mehrerer slater-artiger Basisfunktionen beschrieben werden müssen. Ein weiterer gravierender Nachteil besteht bei der Berechnung der zahlreichen Elektron-Elektron-Wechselwirkungsintegrale (B.5). Wenn die Orbitale alle um verschiedene Atomenkerne zentriert sind, müssen Vierzentrenintegralen ausgewertet werden, die analytisch nicht vereinfacht werden können und zeitaufwendige numerische Integrationen erforderlich machen (siehe z.B. [93]).

A.2 Gaußartige Basisfunktionen

Der Vorteil gauß-artiger Basisfunktionen gegenüber slater-artigen Basisfunktionen liegt gerade darin, daß über effiziente Rekursionsrelationen [94] alle molekularen Integrale auf analytisch bekannte Integrale zurückgeführt werden können. Dabei wird ausgenutzt, daß das Produkt zweier Gaußfunktionen mit unterschiedlichen Zentren nichts anderes ist, als eine Gaußfunktion an einem dritten Zentrum multipliziert mit einem Faktor. Man unterscheidet zwei Arten von gauß-artigen Basisfunktionen: kartesische und sphärische Funktionen.

Kartesische gaußartige Funktionen

$$\psi^{GTO}_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z;\zeta_g) = \frac{(4\zeta_g)^{\frac{n_x+n_y+n_z}{2}+\frac{3}{4}}}{(2\pi)^{\frac{3}{4}}\sqrt{(2n_x-1)!!(2n_y-1)!!(2n_z-1)!!}} x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} e^{-\zeta_g r^2} \tag{A.5}$$

sind besonders gut geeignet für die effiziente rekursive Berechnung der molekularen Multizentrenintegrale [94], wie sie auch in unserem Integralpaket IPACK implementiert ist. Hierbei entspricht die Summe $l = n_x + n_y + n_z$ der Drehimpulsquantenzahl. Allerdings erhält man bereits für d-Symmetry ($l = 2$) sechs Komponenten anstelle der tatsächlichen fünf Komponenten

$$d_{x^2-y^2},\ d_{z^2},\ d_{xy},\ d_{xz},\ d_{yz}. \tag{A.6}$$

Man kann zeigen, daß die sechste Komponente einer 3s-Funktion $(x^2 + y^2 + z^2)$ entspricht, wodurch numerische Probleme durch lineare Abhängigkeiten entstehen können, wenn der s-Basissatz entsprechend groß ist. Dies Problem kann durch die Verwendung sphärischer gauß-artiger Funktionen

$$\psi^{GTO}_{nlm}(r,\theta,\phi;\zeta_g) = \left[\frac{2^{2n}(n-1)!}{(2n-1)!}\left(\frac{(2\zeta_g)^{2n+1}}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\zeta_g r^2} Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{A.7}$$

behoben werden. Nach der rekursiven Berechnung der Integrale werden deshalb in der Regel die kartesischen in sphärische gaußartige Basisfunktionen transformiert. Letztere genügen der Eigenwertgleichung A.2 mit dem effektiven Potential

$$V(\vec{r}) = 2\zeta_g^2 r^2 + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2} \tag{A.8}$$

und der Energie

$$E = 2(n + \frac{1}{2})\zeta_g. \tag{A.9}$$

Der Nachteil gauß-artiger Basisfunktionen gegenüber slater-artigen Basisfunktionen ist ihr falsches asymptotisches Verhalten in Bezug auf die Molekülorbitale. In Kernnähe ($r \to 0$) geht die Ableitung der GTO's nämlich gegen Null, so daß kein "Cusp" entsteht, und im für die Coulomb-Wechselwirkung wichtigen langreichweitigen Bereich ($r \to \infty$) fallen die Gaußfunktionen zu schnell ab. Deshalb sind erheblich mehr gaußartige Funktionen als slaterartige Funktionen erforderlich, um Molekülorbitale mit derselben Genauigkeit darzustellen[3]. Dieser Nachteil wird aber zumeist durch die Einfachheit der Integralauswertung mehr als wettgemacht.

[3] Nach einer Abschätzung von Huzinaga [95] sind mehr als doppelt so viele Gaußfunktionen als Slaterfunktionen notwendig, um dieselbe Genauigkeit in der totalen Energie zu erreichen. Für die 3d-Orbitale der Übergangsmetalle werden aber nur ca. 50% mehr Gauß- als Slaterfunktionen für eine vergleichbare Beschreibung benötigt [96].

Die Grundidee für die Verwendung gauß-artiger Basisfunktionen ist die approximative Darstellung einer slater-artigen atomaren Basisfunktion (A.1) als Überlagerung mehrerer gauß-artiger Funktionen (A.7).

$$\psi^{STO}_{\mu;lm}(r,\theta,\phi;\zeta_s) = \sum_p^L C_{p\mu;l}\psi^{GTO}_{p;lm}(r,\theta,\phi;\zeta_g). \tag{A.10}$$

Hierbei ist der sphärische Anteil - gegeben durch die Kugelflächenfunktion - bei allen Funktionen gleich, so daß nur der radiale Anteil angepaßt werden muß. Nach Wahl der Entwicklungslänge L kann man die Entwicklungskoeffizienten $C_{p\mu}$ und die Exponenten ζ_g nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung[4]

$$Min\left\{\int d\vec{r}\ \left[\psi^{STO}_{\mu;lm}(r,\theta,\phi;\zeta_s) - \sum_p^L C_{p\mu;l}\psi^{GTO}_{p;lm}(r,\theta,\phi;\zeta_g)\right]^2\right\} \tag{A.12}$$

bestimmen. Besser ist jedoch die Energieoptimierung nach McWeeny (siehe [95]). Hierbei werden die Koeffizienten und Exponenten so gewählt, daß sie das Funktional

$$\langle\sum_p^L C_{p\mu;l}\psi^{GTO}_{p;lm}(r,\theta,\phi;\zeta_g)|\hat{H}_{slater}|\sum_q^L C_{q\mu;l}\psi^{GTO}_{q;lm}(r,\theta,\phi;\zeta_g)\rangle \tag{A.13}$$

minimieren, wobei der Hamilton-Operator $\hat{H}_{slater}$ durch Gleichung (A.2) mit dem Potential (A.4) passend zu $\psi^{STO}_{\mu;lm}$ gegeben ist.
Huzinaga [95] hat gezeigt, daß auch für slaterartige 2s-,3s- und 3p-Basisfunktionen eine Entwicklung in gaußartige 1s- bzw. 2p-Funktionen die besten Ergebnisse liefert. Daher werden in sogenannten *gleichtemperierten* gauß-artigen Basissätzen (s.u.) nur 1s-, 2p-, 3d- Basisfunktionen usw. verwendet, was die Integralberechnungen vereinfacht. Die ursprüngliche Zuordnung dieser sogenannten *primitiven* Gaußfunktionen zu den approximierten (atomaren) slater-artigen Basisfunktionen ist für die molekularen Orbitale ohne Bedeutung.
Für molekulare Rechnungen bildet deshalb die Gesamtheit der primitiven Gaußfunktionen die Basis, in der die molekularen Orbitale dargestellt werden. Die Angabe (9s5p) bezeichnet daher beispielsweise einen GTO-Basissatz, der aus 9 verschiedenen 1s-Gaußfunktionen und 5 verschiedenen 2p-Gaußfunktionen besteht.
Eine weitere Reduktion des Rechenaufwandes kann erreicht werden, wenn mehrere primitive Gaußfunktionen jeweils zu einer *kontrahierten* Basisfunktion fest zusammengefaßt werden. Diese kontrahierten Basisfunktionen beschreiben quasi ein

[4]Äquivalent dazu ist die Bestimmung des maximalen Überlapps der slater- und der gauß-artigen Funktionen

$$Max\left\{\int d\vec{r}\ \psi^{STO}_{\mu;lm}(r,\theta,\phi;\zeta_s)\cdot\left[\sum_p^L C_{p\mu;l}\psi^{GTO}_{p;lm}(r,\theta,\phi;\zeta_g)\right]\right\}. \tag{A.11}$$

Molekülorbital. Dunning [97] hat an kleineren Molekülen den Einfluß von Kontraktionen auf die Energie und Einteilchen-Eigenschaften untersucht und daraus allgemeine Regeln für optimale Kontraktionen abgeleitet. Aus Gründen der Ökonomie und Allgemeingültigkeit schränkte er ein, daß jede primitive Basisfunktion nur in einer kontrahierten Funktion enthalten sein darf, und verwendete als Koeffizienten in der Kontraktion die Entwicklungskoeffizienten $C_{p\mu}$ der atomaren Rechnungen. Seine Regel lauten:

Regel A:	Die Gaußfunktionen größter räumlicher Ausdehnung (in jeder Symmetriegruppe) werden nicht kontrahiert.
Regel B:	Gaußfunktionen, die innerhalb der Symmetriegruppe wesentliche Beiträge zu mehreren Hartree-Fock-Orbitalen liefern, sollten nicht kontrahiert werden.

Nach Regel A können die stark lokalisierten primitiven Gaußfunktionen zu einer kontrahierten Funktion zusammengefaßt werden, da sie die Bereiche des Moleküls beschreiben, die vorwiegend atomaren Charakter haben. Die diffusen Funktionen werden aber benötigt, um die wichtigen Beiträge zur molekularen Bindung aus dem internuklearen Bereich erfassen zu können.
Regel B ist notwendig, weil Funktionen, die z.B. weder dem 1s- noch dem 2s-Orbital eindeutig zugeordnet sind, einen energetisch bedeutsamen Bereich des Raumes beschreiben.
Mit diesen Regeln konnte Dunning eine Halbierung der Basisgröße ohne wesentliche Verluste in der Genauigkeit erzielen. Zur Kennzeichnung der kontrahierten Basisfunktionen hat sich die Verwendung eckiger Klammern etabliert. So bedeutet beispielsweise die Bezeichnung (9s5p)/[4s2p], daß aus den ursprünglichen 9 bzw. 5 primitiven Basisfunktionen nun 4 bzw. 2 kontrahierte Basisfunktionen gebildet wurden. Wenn man berücksichtigt, daß die Anzahl der zu behandelnden Integrale mit der vierten Potenz der Basisgröße ($K^4/8$) skaliert, so ist die Rechenzeitersparnis durch die Kontraktion enorm. Kontrahierte GTO-Basissätze liefern Ergebnisse mit gleicher Genauigkeit wie STO-Basissätze derselben Größe [98] und haben sich deshalb allgemein durchgesetzt.

A.3 Nomenklatur

Inzwischen existieren eine unüberschaubare Vielzahl von Basissätzen in der Literatur. Sie lassen sich grob nach folgendem Schema klassifizieren.

- **Minimale Basissätze**: Sie beschränken sich auf die absolut notwendigen Orbitale, d.h. in der Regel auf die besetzten Schalen der Atome. Für Wasserstoff und Helium ist dies z.B. das 1s-Orbital. Bei den Atomen der ersten Reihe des Periodensystems enthält der Basissatz für gewöhnlich die 1s, 2s und 2p

Orbitale, auch wenn letztere in Lithium und Beryllium nicht besetzt sind. Minimale Basissätze ermöglichen die Berechnungen großer Systeme. Die erzielten Ergebnisse sind jedoch nur qualitativer Art.

- **Double-Zeta Basissätze**: Sie wurden von Roetti und Clementi vorgeschlagen [99], um eine größere variationelle Freiheit für die Orbitale in molekularen Rechnungen zu erhalten, ohne eine aufwendige nichtlineare Reoptimierung der Orbitalexponenten durchführen zu müssen. Die (in atomaren Rechnungen bestimmten) Exponenten der Double-Zeta Basisfunktionen liegen zumeist knapp unterhalb und oberhalb des Exponenten der äquivalenten Funktion der Minimalen Basis. Jede Funktion einer Minimalen Basis wird demnach durch eine stärker lokalisierte und eine weniger lokalisierte Basisfunktion ersetzt[5]. Anstelle einer nichtlinearen Optimierung der Exponenten der Minimalen Basis können nun - je nachdem, ob die einzelnen Molekülorbitale einen ausgedehnteren oder lokalisierteren Charakter haben - in der SCF-Rechnung die linearen Vorfaktoren der Double-Zeta-Funktionen (bei konstanten Exponenten) variationell entsprechend gewichtet werden. Außerdem entsteht dadurch zusätzlich die Möglichkeit von Anisometrie.
  Die quantitative Genauigkeit nimmt gegenüber der Minimalen Basis dadurch erheblich zu, so daß der Hartree-Fock-Grenzwert für die totale Energie mit Double-Zeta Basissätzen bis auf wenige Promille erreicht wird.
  Tripel-Zeta, Quadrupel-Zeta Basissätze benutzen entsprechend die dreifache bzw. vierfache Anzahl an Basisfunktionen gegenüber der minimalen Basis. Es zeigt sich allerdings, daß derartige Basissätze zu falschen Ergebnissen führen, wenn sie nicht gleichzeitig durch Funktionen mit höherer Drehimpulsquantenzahl (Polarisationsfunktionen) ausbalanciert werden (s.u.).

- **Polarisierte Basissätze**: Um Polarisationseffekte und räumliche Verzerrungen von Molekülorbitalen bedingt durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Einflüsse benachbarter Atomkerne im Molekül beschreiben zu können, müssen den Basissätzen einzelne, delokalisierte Funktionen mit höheren Drehimpulsen zugefügt werden. Während die Energie der Einzelatome dadurch kaum verändert wird, verbessern sich die Ergebnisse für Bindungsenergien, Bindungslängen und Bindungswinkel im Molekül deutlich. Man begnügt sich zumeist mit dem Hinzufügen einer delokalisierten primitiven radialen Gaußfunktion, die jeweils mit den $2l+1$ Winkelfunktionen multipliziert wird. Der optimale Exponent der Gaußfunktion kann nur in molekularen Rechnungen bestimmt werden.
  Ein DZP- bzw. DZ+P-Basissatz (Double-Zeta plus Polarisation) für Was-

[5] Da Zeta (ζ) gewöhnlich die Variable für die Exponenten ist, motiviert sich aus dieser Verdopplung gegenüber der Minimalen Basis die Bezeichnung Double-Zeta-Basis.

serstoff oder Helium besteht also aus zwei s-Funktionen und einem Satz p-Funktionen und für die Atome der ersten Reihe verwendet man vier s-Funktionen, zwei Sätze von p-Funktionen und einen Satz von d-Funktionen.

- **Gleichtemperierte Basissätze**: 'Even tempered'-Basissätze bestehen ausschließlich aus 1s-, 2p-, 3d-, 4f-Funktionen etc. und sind im gauß-artigen Fall definiert durch

$$\psi_{lm,i}^{GTO}(r,\theta,\phi;\zeta_g) = \mathcal{N} e^{-\zeta_i r^2} r^l Y_{lm}(\theta,\phi) \quad \mathcal{N} = \text{Normierung}, \tag{A.14}$$

wobei die Exponenten ζ_i einer geometrischen Reihe

$$\zeta_i = \alpha\beta^{i-1} \qquad i = 1, 2, ... \tag{A.15}$$

genügen sollen. Die Verwendung einer geometrischen Reihe basiert auf der Beobachtung, daß bei unabhäniger Optimierung der Exponenten in SCF-Rechnungen eine fast lineare Abhängigkeit zwischen $ln(\zeta_n)$ und n festgestellt werden kann.
Die Verwendung gleichtemperierter Basissätze bringt zahlreiche Vorteile bei der Generierung großer Basissätze. Insbesondere reduziert sich die nichtlineare Optimierung der orbitalen Exponenten auf die Bestimmung der zwei Parameter α und β für jeden Bahndrehimpuls l. Daneben kann ein gleichtemperierter Basissatz nicht linear abhängig werden, solange $\beta > 1$ ist.

A.4 In dieser Arbeit verwendete Basissätze

Die wesentliche Idee der BSR-Methode liegt in der Reduktion des Rechenaufwandes, indem zwischen Orbitalen unterschieden wird, die exakt behandelt werden, und Orbitalen die nur störunsgmäßig erfaßt werden müssen. Deshalb sollte durch die BSR-Methode die Verwendung größerer Basissätze und damit eine Verringerung des Abschneidefehlers möglich sein. Hierbei ergibt sich die Fragestellung, wie viele Orbitale ohne große Einbußen in der Genauigkeit näherungsweise behandelt werden können. Damit verbunden ist die Hoffnung, daß die Anzahl der exakt zu behandelnden Orbitale mit der Basisgröße kaum zunimmt.
Für entsprechende Untersuchungen bietet sich die neuartige, systematisch anwachsende Serie der korrelationskorrigierten Basissätze von Dunning et. al. an.
Daneben finden polarisierte Basissätze von Sadlej Anwendung, um die Ergebnisse der BSR-Methode mit anderen Methoden [64] vergleichen zu können.

A.4.1 Polarisierte Basissätze von Sadlej

Speziell zur Bestimmung molekularer Dipolmomente und Polarisierbarkeiten wurden von Sadlej [100], [102], [103], [104] für alle Atome des Periodensystem polarisierte

Basissätze veröffentlicht, die eine Zwischenstellung zwischen DZ+P- und TZ+P-Basissätzen einnehmen. Dazu fügte er zu jeder vorhandenen Schale eines kontrahierten Double-Zeta-Basissatz eine weitere unkontrahierte diffuse Funktion hinzu, deren Exponenten er aus den entsprechenden *gleichtemperierten* Reihen bestimmt hat. Bei Wasser ist dies z.B. eine zusätzliche dritte s-Funktion.
Außerdem ergänzt er Polarisationsfunktionen der nächsthöheren Schale. Zur Optimierung der Polarisationsfunktionen benutzte er das Hellmann-Feynman-Theorem [72]. Dieses besagt, daß die Änderung der Energie unter Einfluß einer äußeren Störung $\delta\hat{H}$ (z.B. eines externen elektrischen Feldes) durch

$$\delta E = \langle\Psi|\delta\hat{H}|\Psi\rangle \tag{A.16}$$

gegeben ist, wenn die Vielteilchen-Wellenfunktion Ψ vor dem Einschalten der Störung variationell optimiert wurde und nicht von der Störung selbst abhängig ist (siehe Seite 66). Falls Ψ jedoch von der Störung abhängig ist, werden in erster Ordnung zusätzlich Terme auftreten, die Ableitungen der Basisfunktionen bezüglich der Störung enthalten. Diese Terme können kompensiert werden, wenn man den bisherigen Basissatz um die ersten Ableitungen aller Basisfunktionen erweitert. Auf diese Weise entsteht ein Polarisationbasissatz erster Ordnung. Sadlej beschränkt sich bei der Kompensation auf die Orbitale der äußersten Schale, von denen er außerdem zahlreiche primitive GTOs aufgrund numerischer Experimente [102] wegläßt. So behält er für die Polarisationsfunktionen schließlich für jedes Atom vier zusätzliche primitive GTOs übrig, die er zu zwei Zweiergruppen kontrahiert. Die Kontraktionkoeffizienten für die Polarisationfunktionen sind über die ersten Ableitungen der Hartree-Fock-Orbitale des ursprünglichen Basissatzes bestimmt. Der Basissatz für ein Wasserstoffatom (Tabelle A.1) besteht beispielsweise aus drei s-Funktionen und zwei Sätzen von p-Funktionen und für Sauerstoff aus fünf s-Funktionen, drei Sätzen von p-Funktionen und zwei Sätzen von d-Funktionen.

A.4.2 Korrelationskonsistente Basissätze von Dunning et. al.

Die elektronische Korrelationsenergie ist definiert als die Differenz zwischen der Hartree-Fock-Energie und der exakten Lösung der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung. Zu dieser Differenz tragen sowohl dynamische als auch nicht-dynamische Korrelationseffekte bei. Die Beschreibung nicht-dynamischer Effekte wie z.B. der Polarisation erfolgt durch das Hinzufügen von Polarisationsfunktionen, d.h. durch genügend große Basissätze werden diese Effekte hinreichend genau berücksichtigt. Dynamische Effekte, die auf der instantanen Wechselwirkung der sich bewegenden Elektronen beruhen, erfordern dagegen Basissätze, die in Korrelationsrechnungen optimiert werden. Derartige Basissätze wurden seit Anfang der neunziger Jahre

Tabelle A.1: Basissatz für Wasserstoff nach Sadlej [102]

Symmetrie	Exponent	Kontraktionkoeffizient
s	33.865014	0.006068
	5.094788	0.045316
	1.158786	0.202846
	0.325840	0.503709
s	0.102741	1.000000
s	0.032400	1.000000
p	1.158800	0.188440
	0.325800	0.882420
p	0.102700	0.117800
	0.032400	0.004200

durch Dunning et. al. [105], [106], [107], [108], [109] entwickelt und scheinen sich als neuer Standard zu etablieren. Sie sind im Gegensatz zum Basissatz von Sadlej nicht für bestimmte physikalische Größen optimiert, sondern für jede Art molekularer Berechnungen gedacht.
Dunning konnte zeigen, daß in atomaren Korrelationsrechnungen optimierte Basisfunktionen auch für die Beschreibung molekularer Korrelationseffekte ausreichend sind. In seinen Untersuchungen am Sauerstoffatom [105] verwendete er als Ausgangspunkt einen primitiven (16s7p) Basissatz, der die atomaren Hartree-Fock-Orbitale mit genügender Genauigkeit beschreibt. Diesem fügte er dann sukzessive Serien gleichtemperierter 1s-, 2p-, 3d-, 4f- und 5g-Funktionen hinzu[6], wobei die Parameter α und β jeweils in atomaren SDCI-Rechnungen[7] optimiert wurden.
Die hinzugefügten Basisfunktionen verändern die Hartree-Fock-Orbitale nur minimal und tragen daher fast ausschließlich zur Korrelationsenergie bei. Dabei konnte Dunning feststellen, daß sich diese zusätzlichen Korrelationsfunktionen je nach Größe ihres Beitrages zur Korrelationsenergie hierarchisch ordnen und in bestimmte Gruppen zusammenfassen lassen. So bewirkt das Hinzufügen eines (1s1p)-Satzes[8]

[6]Der (16s7p) Basissatz wurde für die 1s-Serie auf [2s4p], für die 2p-Serie auf [6s1p] und für die Polarisationsfunktionen auf [6s4p] kontrahiert. Bei den unabhängigen 1s- und 2p-Studien fügte er außerdem einen (2d1f)-Satz hinzu. Die Untersuchungen der Polarisationfunktionen dagegen bauten aufeinander auf, d.h er verwendete den [6s4p] Basissatz für die 3d-Studie, einen [6s4p3d] Basissatz für die 4f-Studie und einen [6s4p3d2f] Basissatz für die 5g-Studie.

[7]SDCI-Rechnungen berücksichtigen alle möglichen Einfach- und Zweifachanregungen (Singles und Doubles) auf den Hartree-Fock-Zustand.

[8]Obwohl energetisch 1s-Korrelationsfunktionen weniger wichtig sind als 2p-Korrelationsfunktionen, hält Dunning es aus Symmetriegründen für sinnvoll 1s- und 2p-Funktionen immer paarweise

oder eines (1d)-Satzes eine vergleichbare Absenkung der Gesamtenergie. Die nächste Gruppe bilden hinzugefügte (2s2p)-, (2d)- und (1f)-Sätze gefolgt von einer Gruppe bestehend aus (3s3p)-, (3d)-, (2f)- und (1g)-Sätzen.
In weiteren Untersuchungen fand Dunning ein Verfahren, mit dem er - anstelle der in aufwendigen Korrelationsrechnungen optimierten gleichtemperierten (sp)-Sätze - geeignet gewählte Kontraktionen primitiver, in atomaren Hartee-Fock-Rechnungen bestimmter (sp)-Funktionen zur Beschreibung der Korrelationseffekte verwenden konnte. Diese müssen so gewählt werden, daß sowohl die Hartree-Fock Wellenfunktion als auch die korrelierte Wellenfunktion gut beschrieben werden. Dadurch gelangte Dunning schließlich zu seinen *korrelationskonsistenten (cc) polarisierten (p) Valenzbasissätzen (V)*, die für die Atome der ersten Periode folgenden Gestalt besitzen:

Name	primitive (sp)-Funktionen	kontrahierte (sp)-Funktionen	Polarisations-Polarisationsfunktionen
cc-pVDZ	(9s4p)	[3s2p]	(1d)
cc-pVTZ	(10s5p)	[4s3p]	(2d 1f)
cc-pVQZ	(12s6p)	[5s4p]	(3d 2f 1d).

Für die Berechnung von Elektronenaffinitäten und die Behandlung molekularer Anionen entwickelte Dunning zusätzlich Basissätze, die die mehr diffuse Ladungsverteilung der Anionen besser beschreiben. Zu diesem Zweck erweiterte er die obigen "neutralen" Basissätze mit weiteren Funktionen, die für die atomaren Anionen optimiert wurden[9]. Die entsprechenden Basissätze bezeichnete er als *augmentierte (aug)* korrelationskonsistente polarisierte Valenzbasissätze, die das folgende Aussehen haben:

Name	primitive (sp)-Funktionen	kontrahierte (sp)-Funktionen	Polarisations-Polarisationsfunktionen
aug-cc-pVDZ	(10s5p)	[4s3p]	(2d)
aug-cc-pVTZ	(11s6p)	[5s4p]	(3d 2f)
aug-cc-pVQZ	(13s7p)	[6s5p]	(4d 3f 2d)

$$\begin{aligned} \text{aug-cc-pVDZ} &= \text{cc-pVDZ+(sp)+d} \\ \text{aug-cc-pVTZ} &= \text{cc-pVTZ+(sp)+d+f} \\ \text{aug-cc-pVQZ} &= \text{cc-pVQZ+(sp)+d+f+g.} \end{aligned}$$

hinzuzufügen.

[9]Die Exponenten der (sp)-Sätze wurden für die SCF-Energie der Anionen optimiert, wogegen für die zusätzlichen Polarisationsfunktionen die beste HF+SDCI Energie der Anionen bestimmt wurde.

Die entsprechenden Basissätze für Wasserstoff lauten:

Tabelle A.2: cc-pVDZ und aug-cc-pVDZ-Basissatz für Wasserstoff.
In Klammern stehen die zusätzlichen Funktionen des augmentierten Basissatzes.

Symmetrie	Exponent	Kontraktionkoeffizient
s	13.010000	0.019685
	1.96200	0.137977
	0.44460	0.478148
s	0.12200	1.000000
(s	0.02974	1.000000)
p	0.72700	1.000000
(p	0.14100	1.000000)

Tabelle A.3: cc-pVTZ und aug-cc-pVTZ-Basissatz für Wasserstoff.
In Klammern stehen die zusätzlichen Funktionen des augmentierten Basissatzes.

Symmetrie	Exponent	Kontraktionkoeffizient
s	33.87000	0.006068
	5.09500	0.045308
	1.15900	0.202822
s	0.32580	1.000000
s	0.10270	1.000000
(s	0.02526	1.000000)
p	1.40700	1.000000
p	0.38800	1.000000
(p	0.10200	1.000000)
d	1.05700	1.000000
(d	0.24700	1.000000)

Gegenwärtig ist die Größe der verwendbaren Basissätze durch den Speicherplatzbedarf bei der Vier-Index-Transformation limitiert. Deshalb sind Rechnungen auf den zur Verfügung stehenden Computern mit einer Quadrupel-Basis nicht möglich.

Anhang B

Programmabfolge

Zur Berechnung der Multipolmomente sind mit unserem Quantenchemie-Programmpaket folgende Schritte notwendig:

- Für jedes Atom, aus dem das zu berechnende Molekül besteht, werden zunächst geeignete atomare räumliche Orbitale $\psi_i(\vec{r})$ ausgewählt. Die Anzahl der Orbitale pro Atom ist dabei notgedrungen endlich. Diese bilden in ihrer Gesamtheit eine nichtorthogonale Basis für das Molekül.

- Für die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls werden dann alle benötigten Integrale zwischen sämtlichen Orbitalen berechnet und auf der Festplatte des Computer gespeichert. Im einzelnen sind dies die Überlapp-Integrale

$$S_{ij} = \int d\vec{r}_1 \ \psi_i^*(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1), \tag{B.1}$$

die Integrale der kinetischen Energie

$$T_{ij} = \int d\vec{r}_1 \ \psi_i^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2\right] \psi_j(\vec{r}_1), \tag{B.2}$$

der Kernanziehung

$$V_{ij}^{nucl} = \int d\vec{r}_1 \ \psi_i^*(\vec{r}_1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|}\right] \psi_j(\vec{r}_1), \tag{B.3}$$

die Multipolintegrale

$$M_{ij}(\vec{r},\vec{n}) = \int d\vec{r}_1 \ \psi_i^*(\vec{r}_1) \left[r_x^{n_x} \ r_y^{n_y} \ r_z^{n_z}\right] \psi_j(\vec{r}_1) \tag{B.4}$$

sowie die aufwendigen Integrale der Zwei-Elektron-Wechselwirkung

$$V_{ijkl} = \int d\vec{r}_1 \ d\vec{r}_2 \ \psi_i^*(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1)\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi_k^*(\vec{r}_2)\psi_l(\vec{r}_2). \tag{B.5}$$

Die Multipolintegrale sind zuätzlich durch den Vektor $\vec{n}$ indiziert. So müssen z.B. für die drei Komponenten des Dipolmomentes drei separate Matrizen für $\vec{n} = (1,0,0),\ (0,1,0),\ (0,0,1)$ berechnet werden. Bei der Berechnung nach Gleichung (B.4) wurde der Koordinatenursprung stets in den Schwerpunkt des Moleküls gelegt.
Außerdem müssen auch die konstanten Beiträge der Atomkerne zur Energie und zu den Multipolmomenten berechnet werden. Dies alles geschieht mit dem Programm IPACK (Integral Package).

- Aufgrund einer unterschiedlichen internen Struktur von IPACK und dem anschließenden SCF-Programm müssen die Integralmatrizen mit dem Programm TO_BASIC umstrukturiert werden

- Unter Verwendung von S_{ij}, $H_{ij}^{core} = T_{ij} + V_{ij}^{nucl}$ und V_{ijkl} werden dann mit dem SCF-Programm der Hartree-Fock-Zustand des Moleküls und die zugehörigen (orthonormalen) molekularen Orbitale bestimmt. Die entsprechende Dichtematrix (im restricted-closed-shell-Fall) ist sehr einfach, da die $n_e/2$ niedrigsten räumlichen Molkülorbitale doppelt besetzt und alle anderen unbesetzt sind:

$$\rho_{ij}^{HF} = \begin{cases} 2\delta_{ij} & \text{falls } i,j < n_e/2 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{B.6}$$

- Die umfangreiche Transformation der Integralmatrizen in die Basis der molekularen Orbitale vollzieht das Programm FOUR. Der aufwendigste Schritt ist dabei die 'Vier-Index-Transformation' der Zwei-Elektron-Integrale. Wenn K die Anzahl der Basisfunktionen ist, so skaliert nämlich die Anzahl der Zwei-Elektron-Integrale ungefähr mit $K^4/8$, wogegen die Anzahl der Einteilchen-Integrale nur mit K^2 geht. Insgesamt skaliert diese Transformation im Aufwand ca. mit K^5. Gegenwärtig ist dieser Teil des Programm-Paketes der limitiernde Faktor für die Größe der Basissätze, weil der zur Verfügung stehende Speicherplatz nicht ausreicht. Es sind jedoch Bemühungen zu einem besseren Speichermanagement im Gange, so daß bald noch größere Basissätze gerechnet werden können.

- Die chemischen Eigenschaften des Moleküls werden hauptsächlich durch die Valenzorbitale bestimmt. Die inneren, vollbesetzten Schalen (Core-Orbitale) spielen dabei eine vernachlässigbare Rolle. Deshalb kann man die Anzahl der Freiheitsgrade dadurch reduzieren, daß man die Core-Orbitale einfriert, d.h. sie stets als vollbesetzt annimmt und sie daher aus weiteren Korrelationsrechnungen herausnimmt. Diese Separation wird mit dem Programm FREEZE durchgeführt. Zusätzlich ist mit diesem Programm auch die Separation zwischen Valenzorbitalen und Korrelationsorbitalen möglich, wie sie für die 'Basis

Set Reduction'-Methode (BSR) benötigt wird. Dort werden die Valenzorbitale in einer exakten Korrelationsrechnung berücksichtigt, wogegen Anregungen in die Korrelationsorbitale störungsmäßig erfaßt werden. Das Programm FREEZE paßt die Integralmatrizen entsprechend an, indem es die Orbitale umsortiert.

- Die Multipol-Erwartungswerte in der Hartree-Fock-Näherung können nun berechnet werden, indem man die einzelnen (entsprechend transformierten) Integralmatrizen $\mathbf{M}(\vec{\mathbf{n}})$ mit der SCF-Dichtematrix multipliziert und jeweils die Spur über die Produktmatrix bildet. Hierzu müssen natürlich die konstanten Anteile (Kern, Core) hinzuaddiert werden.

- An die Hartree-Fock-Rechnung schließen sich weiterführende Korrelationsrechnung mit dem MRCI- bzw. BSR-Programm an. Hierfür bilden zunächst die molekularen Orbitale der SCF die Ausgangsbasis. Aus ihnen kann in Form von Slaterdeterminanten die Basis des Vielteilchen-Hilbert-Raumes konstruiert werden. Mittels der Korrelationsrechnungen wird ein verbesserter Vielteilchen-Grundzustand bestimmt. Die zugehörigen Dichtematrizen der SD-MRCI- bzw. BSR-Rechnung werden dann zur Berechnung der entsprechenden Multipol-Erwartungswerte benutzt.

- Mit der SD-MRCI-Dichtematrix können auch natürliche Orbitale generiert werden. Dazu muß mit FREEZE zuerst das Einfrieren der Core-Orbitale rückgängig gemacht werden. Die natürlichen Orbitale werden dann mit dem Programm VIRTUAL gebildet, das außerdem zwischen primären und sekundären Orbitalen unterscheiden kann. Dadurch ist es möglich, natürliche Orbitale nur für den primären Raum zu erzeugen. Anschließend erfolgt wieder eine Vier-Index-Transformation (FOUR) sowie das Einfrieren der Core-Orbitale (FREEZE).

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand darin, die Berechnung der Multipolintegrale in das vorhandene Programmpaket einzufügen sowie alle erforderliche Transformationen der entsprechenden Integralmatrizen zu gewährleisten. Gleichzeitig wurden für spätere Anwendungen die Integralberechnungen für das elektrische Feld, den elektrischen Feldgradienten, den Bahndrehimpuls und die Spin-Bahn-Kopplung implementiert.

Anhang C

Dichtematrizen

C.1 Die Einteilchen-Übergangsdichtematrix

Betrachtet man zwei unterschiedliche, normalisierte Konfigurationen (Slaterdeterminten) Ψ_κ und Ψ_λ und einen Operator, der als Summe von identischen Einteilchen-Operatoren für n_e Elektronen $\hat{o}(\mathbf{x}_i)$ darstellen läßt

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{o}(\mathbf{x}_i), \tag{C.1}$$

so ist es nützlich, die Einteilchen-Übergangsdichtematrix

$$\rho^{\kappa\lambda}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') := n_e \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_{n_e} \; \Psi_\kappa(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e}) \Psi_\lambda^*(\mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e}) \tag{C.2}$$

zu definieren. Für den Erwartungswert zwischen den beiden Konfigurationen kann man dann nämlich

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_\kappa | \hat{O}_1 | \Psi_\lambda \rangle &= n_e \int d\mathbf{x}_1 \, d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_{n_e} \; \Psi_\lambda^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e}) \hat{o}_1(\mathbf{x}_1) \Psi_\kappa(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e}) \\
&= n_e \int d\mathbf{x}_1 \, d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_{n_e} \; [\hat{o}_1(\mathbf{x}_1) \; \Psi_\kappa(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e}) \Psi_\lambda^*(\mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e})]_{\mathbf{x}_1' = \mathbf{x}_1} \\
&= \int d\mathbf{x}_1 \; \left[\hat{o}_1(\mathbf{x}_1) \rho^{\kappa\lambda}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1')\right]_{\mathbf{x}_1' = \mathbf{x}_1}
\end{aligned} \tag{C.3}$$

schreiben. Hierbei bedeutet die Notation $[\;]_{\mathbf{x}_1' = \mathbf{x}_1}$, daß vor der Integration, aber nachdem $\hat{o}(\mathbf{x}_1)$ auf $\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1')$ gewirkt hat, $\mathbf{x}_1'$ gleich $\mathbf{x}_1$ gesetzt wird. Der Faktor n_e ergibt sich aus der Summation der n_e Einteilchen-Operatoren $\hat{o}(\mathbf{x}_i)$ in (C.1), da ja die Integrationsvariablen beliebig umbenannt werden können.
Die diskrete Darstellung der Einteilchen-Übergangsmatrix in einer vollständigen,

orthonormalen Basis von Spinorbitalen $\{\chi_i\}$ lautet

$$\begin{aligned}
\rho^{\kappa\lambda}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1') &= \sum_{ij}\chi_i(\mathbf{x}_1)\rho_{ij}^{\kappa\lambda}\chi_j^*(\mathbf{x}_1') && \text{(C.4)}\\
\rho_{ij}^{\kappa\lambda} &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_1'\ \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\rho^{\kappa\lambda}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\chi_j(\mathbf{x}_1'), && \text{(C.5)}
\end{aligned}$$

so daß unter Ausnutzung der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_i \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_i^*(\mathbf{x}_1') = \delta(\mathbf{x}_1-\mathbf{x}_1') \tag{C.6}$$

für den Erwartunsgwert

$$\begin{aligned}
\langle\Psi_\kappa|\hat{O}_1|\Psi_\lambda\rangle &= \int\ d\mathbf{x}_1\ \left[\hat{o}_1(\mathbf{x}_1)\rho^{\kappa\lambda}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_1')\right]_{\mathbf{x}_1'=\mathbf{x}_1}\\
&= \int\ d\mathbf{x}_1\ \left[\int\ d\tilde{\mathbf{x}}_1\ d\bar{\mathbf{x}}_1\ d\mathbf{x}_1''\ \delta(\mathbf{x}_1-\tilde{\mathbf{x}}_1)\hat{o}_1(\tilde{\mathbf{x}}_1)\delta(\tilde{\mathbf{x}}_1-\bar{\mathbf{x}}_1)\rho^{\kappa\lambda}(\bar{\mathbf{x}}_1,\mathbf{x}_1'')\delta(\mathbf{x}_1''-\mathbf{x}_1')\right]_{\mathbf{x}_1'=\mathbf{x}_1}\\
&= \int\ d\mathbf{x}_1\ \left[\int\ d\tilde{\mathbf{x}}_1\ d\bar{\mathbf{x}}_1\ d\mathbf{x}_1''\ \sum_i\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_i^*(\tilde{\mathbf{x}}_1)\ \hat{o}_1(\tilde{\mathbf{x}}_1)\right.\\
&\qquad \left.\cdot\sum_j\chi_j(\tilde{\mathbf{x}}_1)\chi_j^*(\bar{\mathbf{x}}_1)\ \rho^{\kappa\lambda}(\bar{\mathbf{x}}_1,\mathbf{x}_1'')\sum_k\chi_k(\mathbf{x}_1'')\chi_k^*(\mathbf{x}_1')\ \right]_{\mathbf{x}_1'=\mathbf{x}_1}\\
&= \sum_{i,j,k}\underbrace{\int\ d\mathbf{x}_1\ \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_k^*(\mathbf{x}_1)}_{\delta_{i,k}}\ \underbrace{\int\ d\tilde{\mathbf{x}}_1\ \chi_i^*(\tilde{\mathbf{x}}_1)\hat{o}_1(\tilde{\mathbf{x}}_1)\chi_j(\tilde{\mathbf{x}}_1)}_{o_{ij}^{(1)}}\\
&\qquad \cdot\underbrace{\int\ d\bar{\mathbf{x}}_1\ d\mathbf{x}_1''\ \chi_j^*(\bar{\mathbf{x}}_1)\rho^{\kappa\lambda}(\bar{\mathbf{x}}_1,\mathbf{x}_1'')\chi_k(\mathbf{x}_1'')}_{\rho_{jk}^{\kappa\lambda}}\\
&= \sum_{i,j} o_{ij}^{(1)}\rho_{ji}^{\kappa\lambda} && \text{(C.7)}
\end{aligned}$$

gilt, wobei

$$\begin{aligned}
o_{ij}^{(1)} &= \langle\chi_i|\hat{o}_1|\chi_j\rangle\\
&= \int\ d\mathbf{x}_1\ \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\hat{o}_1(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_1) && \text{(C.8)}
\end{aligned}$$

die diskreten Matrixelemente des Operators $\hat{O}_1$ in der gewählten Basis sind. Die Berechnung des Erwartungswertes ist also nichts anderes als die Spurbildung über das Matrixprodukt von $\mathbf{o}^{(1)}$ und ρ, also $\rho_{ij}^{\kappa\lambda}$ der Koeffizient von $\langle\chi_i|\hat{o}_1|\chi_j\rangle$ in $\langle\Psi_\lambda|\hat{O}_1|\Psi_\kappa\rangle$.

C.2 Die Zweiteilchen-Übergangsdichtematrix

Im Falle eines Operators, der sich als Summe von Zweiteilchen-Operatoren $\hat{o}_2(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$ schreiben läßt

$$\hat{O}_2 = \sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{n_e} \hat{o}_2(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j), \tag{C.9}$$

wird entsprechend die Zweiteilchen-Übergangsdichtematrix

$$\pi^{\kappa\lambda}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) := n_e(n_e-1)\int d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_{n_e}\, \Psi_\kappa(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e})\Psi^*_\lambda(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e}) \tag{C.10}$$

definiert. Man erhält analog für den Erwartungswert

$$\begin{aligned}
\langle\Psi_\kappa|\hat{O}_2|\Psi_\lambda\rangle &= n_e(n_e-1)\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdot\cdot\, d\mathbf{x}_{n_e} \Psi^*_\lambda(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, .., \mathbf{x}_{n_e})\hat{o}_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\Psi_\kappa(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, .., \mathbf{x}_{n_e}) \\
&= n_e(n_e-1)\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdot\cdot\, d\mathbf{x}_{n_e}\, \left[\hat{o}_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\Psi_\kappa(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, .., \mathbf{x}_{n_e})\Psi^*_\lambda(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, .., \mathbf{x}_{n_e})\right]_{\substack{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1\\ \mathbf{x}'_2=\mathbf{x}_2}} \\
&= \int d\mathbf{x}_1\, d\mathbf{x}_2\, \left[\hat{o}_1(\mathbf{x}_1)\pi^{\kappa\lambda}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)\right]_{\substack{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1\\ \mathbf{x}'_2=\mathbf{x}_2}} .
\end{aligned} \tag{C.11}$$

Für die diskrete Darstellung ergibt sich

$$\pi^{\kappa\lambda}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \sum_{ijkl} \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\; \pi^{\kappa\lambda}_{ij,kl}\; \chi^*_k(\mathbf{x}'_1)\chi^*_l(\mathbf{x}'_2) \tag{C.12}$$

$$\pi^{\kappa\lambda}_{ij,kl} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2\; d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}'_2\; \chi^*_i(\mathbf{x}_1)\chi^*_j(\mathbf{x}_2)\; \pi^{\kappa\lambda}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)\; \chi_k(\mathbf{x}'_1)\chi_l(\mathbf{x}'_2), \tag{C.13}$$

und für den Erwartunsgwert gilt

$$\langle\Psi^\kappa|\hat{O}_2|\Psi\lambda\rangle = \sum_{ijkl} o^{(2)}_{ij,kl}\pi^{\kappa\lambda}_{kl,ij} \tag{C.14}$$

mit den diskreten Matrixelementen

$$\begin{aligned}
o^{(2)}_{ij,kl} &= \langle\chi_i\chi_j|\hat{o}_2|\chi_k\chi_l\rangle \\
&= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2\; \chi^*_i(\mathbf{x}_1)\chi^*_j(\mathbf{x}_2)\hat{o}_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\chi_k(\mathbf{x}_1)\chi_l(\mathbf{x}_2)
\end{aligned} \tag{C.15}$$

des Operators $\hat{O}_2$ in der gewählten Basis der Spinorbitale. Demnach ist $\pi^{\kappa\lambda}_{ij,kl}$ der Koeffizient von $\langle\chi_i\chi_j|\hat{o}_2|\chi_k\chi_l\rangle$ in $\langle\Psi_\lambda|\hat{O}_2|\Psi_\kappa\rangle$.

C.3 Multikonfigurale Wellenfunktionen

Werden die Wellenfunktionen für die Zustände K und L eines Moleküls als Linearkombination mehrerer Konfigurationen ausgedrückt

$$\Phi_K = \sum_\kappa C_\kappa^K \Psi_\kappa \tag{C.16}$$

$$\Phi_L = \sum_\lambda C_\lambda^L \Psi_\lambda, \tag{C.17}$$

so gilt

$$\langle \Phi_L | \hat{O}_1 | \Phi_K \rangle = \sum_{ij} o_{ij}^{(1)} \rho_{ji}^{KL} \tag{C.18}$$

$$\langle \Phi_L | \hat{O}_2 | \Phi_K \rangle = \sum_{ijkl} o_{ij,kl}^{(2)} \pi_{kl,ij}^{KL} \tag{C.19}$$

mit

$$\rho_{ij}^{KL} = \sum_{\kappa\lambda} C_\kappa^K C_\lambda^L \rho_{ij}^{\kappa\lambda} \tag{C.20}$$

$$\pi_{ij,kl}^{KL} = \sum_{\kappa\lambda} C_\kappa^K C_\lambda^L \pi_{ij,kl}^{\kappa\lambda}. \tag{C.21}$$

Die Übergangsdichtematrizen ρ_{ij}^{KL} und $\pi_{ij,kl}^{KL}$ sind also quadratische Formen in den Entwicklungskoeffizienten, wobei $\rho_{ij}^{\kappa\lambda}$ bzw. $\pi_{ij,kl}^{\kappa\lambda}$ durch (C.7) bzw. (C.13) gegeben sind.
Betrachtet man insbesondere die Ein- und Zweiteilchen-Operatoren

$$\hat{h}(\mathbf{x}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \tag{C.22}$$

$$\hat{g}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \tag{C.23}$$

so ist für den Zustand $|\Phi\rangle$ der Energieerwartungswert

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \sum_i \hat{h}(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} \hat{g}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j) \, | \Phi \rangle \tag{C.24}$$

gegeben durch

$$E = \sum_{ij} \rho_{ij} \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \pi_{ij,kl} \langle \chi_i \chi_j | \hat{g} | \chi_k \chi_l \rangle. \tag{C.25}$$

Hierin sind ρ_{ij} und $\pi_{ij,kl}$ durch (C.20) bzw. (C.21) bestimmt, wobei - da nur eine Wellenfunktion verwendet wird - die Indizes (K=L) an den Matrizen weggelassen wurden. Diese Matrizen werden als Dichtematrizen bezeichnet, weil sie Auskunft über die Elektronendichte im Zustand $|\Phi\rangle$ geben.
Die Einteilchen-Dichtematrix für den normalisierte n_e-Elektronen-Zustand Φ ist analog zu (C.2) durch

$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') := n_e \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_{n_e} \; \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e}) \Phi^*(\mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_{n_e}) \tag{C.26}$$

definiert. Hieraus erhält man sofort die Elektronendichte

$$\rho(\mathbf{x}_1) := \lim_{\mathbf{x}_1' \to \mathbf{x}_1} \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1'), \tag{C.27}$$

für die gilt

$$\int d\mathbf{x}_1 \; \rho(\mathbf{x}_1) = n_e. \tag{C.28}$$

Im Spezialfall der Hartree-Fock-Näherung wird die Wellenfunktion nur durch eine Determinante beschrieben und der Energieerwartungswert (C.25) reduziert sich auf

$$E^{HF} = \sum_i \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle \chi_i \chi_j | \hat{g} | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \hat{g} | \chi_j \chi_i \rangle). \tag{C.29}$$

Für die Hartree-Fock-Wellenfunktion gilt also

$$\rho_{ij} = \delta_{ij} \tag{C.30}$$

$$\pi_{ij,kl} = \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta jk = \rho_{ik}\rho_{jl} - \rho_{il}\rho_{jk}, \tag{C.31}$$

d.h. die Einteilchen-Dichtematrix ist diagonal

$$\rho^{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') = \sum_{a=1}^{n_e} \chi_a(\mathbf{x}_1) \chi_a^*(\mathbf{x}_1') \qquad (a = \text{besetzte HF-Orbitale}) \tag{C.32}$$

und die Zweiteilchen-Dichtematrix faktorisiert in Produkte der Einteilchen-Dichtematrix

$$\begin{aligned} \pi^{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2') &= \sum_{ab} [\chi_a(\mathbf{x}_1)\chi_b(\mathbf{x}_2)\chi_a^*(\mathbf{x}_1')\chi_b^*(\mathbf{x}_2') - \chi_a(\mathbf{x}_1)\chi_b(\mathbf{x}_2)\chi_b^*(\mathbf{x}_1')\chi_a^*(\mathbf{x}_2')] \\ &= \rho^{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1')\rho^{HF}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_2') - \rho^{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2')\rho^{HF}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1'). \end{aligned} \tag{C.33}$$

Diese Faktorisierung gilt nur für monokonfigurale Wellenfunktionen und ermöglicht die Behandlung der Elektron-Elektron-Korrelationen als effektive Einteilchenwechselwirkung in der Hartree-Fock-Näherung.
Die diskreten Darstellungen (C.30) und (C.31) der Dichtematrizen sind in dieser

Form jedoch nur gültig in der Basis der (molekularen) Hartree-Fock-Spinorbitale. In einer anderen Basis (z.B. atomaren Basissätzen) ist die Matrix der Koeffizienten ρ_{ij} jedoch nicht diagonal, sondern eine richtige Matrix ρ, durch die die Einteilchen-Dichtematrix

$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') = \sum_{ij} \rho_{ij} \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_1') \tag{C.34}$$

bestimmt ist. Gleichung (C.34) ist die allgemeine Darstellung einer Einteilchen-Dichtematrix (C.26) in einer beliebigen Basis von Spinorbitalen ist. Da die Matrix ρ hermitesch sein muß, ist stets ein Basiswechsel durch eine unitäre Transformation möglich. Wählt man als Spalten der Transformationsmatrix $\mathbf{T}$ die Eigenvektoren von ρ, so nimmt $\bar{\rho} = \mathbf{T}^\dagger \rho \mathbf{T}$ Diagonalform an, und man erhält

$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') = \sum_{i} n_i \bar{\chi}_i(\mathbf{x}_1) \bar{\chi}_i^*(\mathbf{x}_1'). \tag{C.35}$$

Die durch $\bar{\chi} = \chi \mathbf{T}$ definierten Spinorbitale [3] bezeichnet man als *natürliche Orbitale* und n_i läßt sich als Besetzungszahl dieser Orbitale interpretieren. Setzt man (C.35) nämlich in Gleichung (C.28)ein, so folgt

$$\sum_i n_i = n_e. \tag{C.36}$$

C.4 Der Übergang zu räumlichen Orbitalen

In sämtlichen bisherigen Ergebnissen wurde der Spin implizit durch die Verwendung von Spinorbitalen berücksichtigt. Diese sind das Produkt aus räumlichen Orbitalen ψ_i und Spinfunktionen $\alpha(\omega)$ und $\beta(\omega)$ für die beiden Spinrichtungen. Dementsprechend läßt sich beispielsweise die Einteilchen-Dichtematrix (C.34) darstellen als

$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1') = P_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_1')\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_1') + P_\beta(\vec{r}_1, \vec{r}_1')\beta(\omega_1)\beta(\omega_1') \qquad \mathbf{x} = (\vec{r}, \omega), \tag{C.37}$$

wobei im allgemeinen Fall für jede Spinrichtung unterschiedliche Dichtematrizen

$$P_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = \sum_{ij} P_{ij}^\alpha \psi_i(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_1') \tag{C.38}$$

$$P_\beta(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = \sum_{ij} P_{ij}^\beta \psi_i(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_1') \tag{C.39}$$

existieren. Nach der Integration über den Spinfreiheitsgrad verbleibt die räumliche Einteilchen-Dichtematrix

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = P_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_1') + P_\beta(\vec{r}_1, \vec{r}_1'). \tag{C.40}$$

Definiert man die räumlichen Übergangsmatrizen allgemein durch

$$P^{\kappa\lambda}(\vec{r}_1, \vec{r}_1') \;:=\; \int d\omega_1 \; \left[\rho^{\kappa\lambda}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1')\right]_{\omega_1'=\omega_1} \tag{C.41}$$

$$\Pi^{\kappa\lambda}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1', \vec{r}_2') \;:=\; \int d\omega_1 d\omega_2 \; \left[\rho^{\kappa\lambda}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2')\right]_{\substack{\omega_1'=\omega_1\\ \omega_2'=\omega_2}} \quad , \tag{C.42}$$

so können alle obigen Gleichungen, in denen die Matrizen ρ und π auftreten, durch die Ersetzungen

$$\rho \;\rightarrow\; P \tag{C.43}$$

$$\pi \;\rightarrow\; \Pi \tag{C.44}$$

$$\langle\chi_i|\hat{o}_1|\chi_j\rangle \;\rightarrow\; \langle\psi_i|\hat{o}_1|\chi_j\rangle \tag{C.45}$$

$$\langle\chi_i\chi_j|\hat{o}_2|\chi_k\chi_l\rangle \;\rightarrow\; \langle\psi_i\psi_j|\hat{o}_2|\psi_k\psi_l\rangle \tag{C.46}$$

formal in spinlose Ausdrücke im Ortsraum überführt werden. Der Koeffizient von $\langle\psi_i|\hat{o}_1|\psi_j\rangle$ in $\langle\Psi_\lambda|\hat{O}_1|\Psi_\kappa\rangle$ ist also durch $P_{ij}^{\kappa\lambda}$ gegeben und der von $\langle\psi_i\psi_j|\hat{o}_2|\psi_k\psi_l\rangle$ in $\langle\Psi_\lambda|\hat{O}_2|\Psi_\kappa\rangle$ durch $\Pi_{ij,kl}^{\kappa\lambda}$. Diese Koeffizienten unterscheiden sich aber wegen der durchgeführten Spinintegration von den Koeffizienten $\rho_{ij}^{\kappa\lambda}$bzw. $\Pi_{ij,kl}^{\kappa\lambda}$ der entsprechenden Spinorbitalmatrixelemente. Das kann exemplarisch für das Energiefunktional (C.29) der Hartree-Fock-Näherung gezeigt werden. Unter der Annahme, daß im Grundzustand die räumlichen Orbitale doppelt besetzt sind (closed-shell), gilt in Gleichung (C.40) $P_\alpha = P_\beta = \frac{1}{2}P$, also in der Basis räumlichen Hartree-Fock-Orbitale (vgl. (C.32))

$$P^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = 2\sum_{a=1}^{n_e/2} \psi_a(\vec{r}_1)\psi_a^*(\vec{r}_1') \qquad a \text{ doppelt besetzte HF-Orbitale.} \tag{C.47}$$

Setzt man außerdem (C.37) in (C.33) ein und führt die Spinintegrationen aus, so erhält man

$$\Pi^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1', \vec{r}_2') = P^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_1')P^{HF}(\vec{r}_2, \vec{r}_2') - \frac{1}{2}P^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2')P^{HF}(\vec{r}_2, \vec{r}_1'). \tag{C.48}$$

Es tritt also im Vergleich zu Gleichung (C.33) vor dem Austausch-Term ein zusätzlicher Faktor $\frac{1}{2}$ durch die Spinintegration auf. Dementsprechend lautet die closed-shell-Energie

$$E^{HF} = 2\sum_{a}^{n_e/2} \langle\psi_a|\hat{h}|\psi_a\rangle + \sum_{ab}^{n_e/2} (2\langle\psi_a\psi_b|\hat{g}|\psi_a\psi_b\rangle - \langle\psi_a\psi_b|\hat{g}|\psi_a\psi_b\rangle), \tag{C.49}$$

wobei a und b nur über doppelt besetzte, räumliche HF-Orbitale laufen. Gegenüber (C.29) besitzen also der Coulomb-Term und der Austausch-Term unterschiedliche Vorfaktoren.

C.5 Darstellung in 2. Quantisierung

Eine anschauliche Interpretation der Übergangs- und Dichtematrizen ergibt sich in zweiter Quantisierung, in der die Einteilchen-Operatoren und Zweiteilchen-Operatoren die Form

$$\hat{O}_1 = \sum_{ij} o_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \tag{C.50}$$

$$\hat{O}_2 = \sum_{ij,kl} o_{ij,kl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k \tag{C.51}$$

annehmen. Hierbei ist $\hat{a}_i^\dagger$ der Erzeuger des Spinorbitals i und $\hat{a}_j$ der Vernichter des Spinorbitals j. Aus der Definition der Erwartungswerte ergibt sich im Vergleich mit (C.7) bzw. (C.14)

$$\begin{aligned} \langle \Psi^\kappa | \hat{O}_1 | \Psi^\lambda \rangle &= \langle \Psi^\kappa | \sum_{ij} o_{ij}^{(1)} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Psi^\lambda \rangle \\ &= \sum_{ij} o_{ij}^{(1)} \underbrace{\langle \Psi^\kappa | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Psi^\lambda \rangle}_{\rho_{ji}^{\kappa\lambda}} \end{aligned} \tag{C.52}$$

$$\langle \Psi^\kappa | \hat{O}_2 | \Psi^\lambda \rangle = \sum_{ij,kl} o_{ij}^{(2)} \underbrace{\langle \Psi^\kappa | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k | \Psi^\lambda \rangle}_{\pi_{kl,ij}^{\kappa\lambda}} . \tag{C.53}$$

Die Elemente der Dichtematrix $\rho_{ji} = \langle \Phi | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi \rangle$ geben demnach die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Elektron aus dem Spinorbital j in das Spinorbital i wechselt. Insbesondere kann man die Diagonalelemente

$$\rho_{ii} = \langle \Phi | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i | \Phi \rangle \tag{C.54}$$

als Besetzungszahl des Spinorbitals i interpretieren, so daß die Summe darüber gerade die Anzahl der Elektronen ergibt (vgl. (C.36))

$$\sum_i \rho_{ii} = n_e . \tag{C.55}$$

Der vollständige Hamilton-Operator lautet in zweiter Quantisierung

$$\hat{H} = \sum_{ij} \ \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle \ \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \ \langle \chi_i \chi_j | \hat{g} | \chi_k \chi_l \rangle \ \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k . \tag{C.56}$$

Hieraus ergibt sich sofort Gleichung (C.25), wenn man den Erwartungswert bildet und die Ausdrücke für die Dichtematrizen ersetzt.

Anhang D

Multi-Referenz-Störungsrechnung

D.1 Projektionsoperatoren und Wellenoperator

Für die Störungstheorie wird der Hamilton-Operator zerlegt in einen ungestörten Anteil $\hat{H}_0$ und einen gestörten Anteil $\hat{V}$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \tag{D.1}$$

Zu dem ungestörten Hamilton-Operator sei der vollständige, orthonormale Satz von Eigenfunktionen $|\Psi_k\rangle$ mit Eigenwerten E_k^0 gegeben. Hieraus wählt man nun n_P Eigenfunktionen aus, mit denen man den n_P-dimensionalen Referenz-Raum (P-Raum) aufspannt. Die restlichen Eigenfunktionen bilden einen dazu orthogonalen Raum (Q-Raum), so daß sich die Projektoren schreiben lassen als

$$\hat{P} = \sum_{k \in P} = |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \qquad \hat{Q} = \sum_{k \notin P} = |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \qquad \hat{P} + \hat{Q} = 1. \tag{D.2}$$

Es gilt natürlich

$$[\hat{P}, \hat{H}_0] = [\hat{Q}, \hat{H}_0] = 0. \tag{D.3}$$

Desweiteren gibt es normalerweise n_P Eigenzustände $|\Phi_\alpha\rangle$ des vollen Hamilton-Operators $\hat{H}$, die ihr Hauptgewicht im P-Raum haben. Die Projektionen dieser Zustände auf den P-Raum ergeben n_P Referenzfunktionen, die sich als Linearkombination der Eigenfunktionen zu $\hat{H}_0$ darstellen lassen:

$$|\Phi_\alpha^0\rangle = \hat{P}|\Phi_\alpha\rangle = \sum_{k \in P} c_{k,\alpha}|\Psi_k\rangle \qquad \alpha = 1, 2, ..., n_P. \tag{D.4}$$

Diese Referenzfunktionen sind in der Regel nicht orthogonal, weil sie ja die Projektion orthogonaler Funktionen in einen kleineren Unterraum sind. Wenn sie aber linear unabhängig sind, so kann man dazu duale Funktionen $\langle\tilde{\Phi}_\alpha^0|$ finden, die der Biorthogonalitätsbedingung

$$\langle\tilde{\Phi}_\alpha^0|\Phi_\beta^0\rangle = \delta(\alpha, \beta) \tag{D.5}$$

genügen. Der Projektionsoperator kann damit folgendermaßen geschrieben werden:

$$\hat{P} = \sum_{\beta=1}^{n_P} |\Phi_\beta^0\rangle\langle\tilde{\Phi}_\beta^0|. \tag{D.6}$$

Da die Referenzzustände den gesamten n_P-dimensionalen P-Raum aufspannen (weil sie ja linear unabhängig sind) und die n_P exakten Eigenzustände $|\Phi_\alpha\rangle$ ebenfalls einen n_P-dimensionalen Unterraum aufspannen, muß es eine eineindeutige Beziehung zwischen diesen Unterräumen und damit zwischen $|\Phi_\alpha\rangle$ und $|\Phi_\alpha^0\rangle$ geben. Dementsprechend kann man einen Wellenoperator definieren, der die Referenzzustände in die exakten Eigenfunktionen transformiert:

$$|\Phi_\alpha\rangle = \hat{\Omega}_E|\Phi_\alpha^0\rangle \qquad \alpha = 1, 2, ..., n_P. \tag{D.7}$$

Dieser Wellenoperator ist im allgemeinen (vgl. Gl. 4.11) von dem exakten Energieeigenwert E_α abhängig

$$\hat{\Omega}_{E_\alpha} = \hat{P} + \frac{\hat{Q}}{E_\alpha - \hat{H}}\hat{V}\hat{P} \stackrel{(4.30)}{=} \hat{P} + \hat{T}_{E_\alpha}\hat{V}\hat{P}. \tag{D.8}$$

Hierbei wurde bereits $\hat{Q}\hat{H}\hat{P}$ durch $\hat{Q}\hat{V}\hat{P}$ ersetzt, weil die Kopplung in den Q-Raum nur durch die Störung bewirkt wird. Wendet man auf Gleichung (D.7) von links den $\hat{P}$-Operator an und setzt auf der rechten Seite Gleichung (D.4) ein, so ergibt sich sofort die Identität

$$\hat{P} = \hat{P}\hat{\Omega}_{E_\alpha}\hat{P}. \tag{D.9}$$

Der effektive Feshbach-Löwdin-Hamilton-Operator zum Eigenwert E_α (4.10) kann also in der Form

$$\hat{H}_{eff} = \hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}_{E_\alpha} = \hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}_{E_\alpha}\hat{P} \tag{D.10}$$

geschrieben werden. Er ist im allgemeinen nicht hermitesch, weil seine Lösungen ja die Projektion der exakten Lösungen des vollen Hamilton-Operators in den kleineren Unterraum P sind.

D.2 Brillouin-Wigner-Entwicklung

Gleichung (D.8) ist eine Verallgemeinerung von Gleichung (4.29). Die entsprechende Resolventenentwicklung (4.31) läßt sich völlig analog durchführen und man erhält die Verallgemeinerungen von (4.34), (4.35) und (4.36) für die Multi-Referenz-Brillouin-Wigner-Entwicklung:

$$E^{(1)} = \sum_{k,k' \in P} (c_k^\alpha)^* c_{k'}^\alpha \; \langle\Psi_k^0|\hat{P}\hat{V}\hat{P}|\Psi_{k'}^0\rangle \tag{D.11}$$

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{k,k' \in P \\ l \in Q}} (c_k^\alpha)^* c_{k'}^\alpha \frac{\langle \Psi_k^0 | \hat{V} | \Psi_l^0 \rangle \langle \Psi_l^0 | \hat{V} | \Psi_{k'}^0 \rangle}{E - E_l^0} \tag{D.12}$$

$$E^{(3)} = \sum_{\substack{k,k' \in P \\ l \in Q}} (c_k^\alpha)^* c_{k'}^\alpha \left(\sum_{m \in Q} \frac{\langle \Psi_k^0 | \hat{V} | \Psi_l^0 \rangle \langle \Psi_l^0 | \hat{V} | \Psi_m^0 \rangle \langle \Psi_m^0 | \hat{V} | \Psi_{k'}^0 \rangle}{(E - E_l^0)(E - E_m^0)} \right). \tag{D.13}$$

D.3 Rayleigh-Schrödinger-Entwicklung

Anstelle der direkten Entwicklung von (D.8) mittels der Resolvente (4.37) wird hier der Weg über die verallgemeinerten Bloch-Gleichungen eingeschlagen.
Ziel der Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung ist es, eine extensive Störungsentwicklung mittels eines *energieunabhängigen* Wellenoperators zu finden, der dann für alle Referenzzustände $|\Phi_\alpha^0\rangle$ gleich ist

$$|\Phi_\alpha\rangle = \hat{\Omega} |\Phi_\alpha^0\rangle \qquad \alpha = 1, 2, ..., n_P. \tag{D.14}$$

Daher muß die Energie aus der Schrödinger-Gleichung

$$(E_\alpha - \hat{H}_0) |\Phi_\alpha\rangle = \hat{V} |\Phi_\alpha\rangle \tag{D.15}$$

eliminiert werden. Hierzu kann man $\hat{\Omega}\hat{P}$ von links auf die Schrödinger-Gleichung einwirken lassen und bekommt mit

$$\hat{\Omega}\hat{P} E_\alpha |\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha \hat{\Omega}\hat{P} |\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha \hat{\Omega} |\Phi_\alpha^0\rangle = E_\alpha |\Phi_\alpha\rangle \tag{D.16}$$

$$\hat{\Omega}\hat{P}\hat{H}_0 |\Phi_\alpha\rangle = \hat{\Omega}\hat{H}_0\hat{P} |\Phi_\alpha\rangle = \hat{\Omega}\hat{H}_0 |\Phi_\alpha^0\rangle \tag{D.17}$$

schließlich

$$E_\alpha |\Phi_\alpha\rangle - \hat{\Omega}\hat{H}_0 |\Phi_\alpha^0\rangle = \hat{\Omega}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega} |\Phi_\alpha^0\rangle. \tag{D.18}$$

Zieht man diese Gleichung von der Schrödinger-Gleichung (D.15) ab, so erhält die verallgemeinerte Bloch-Gleichung

$$(\hat{\Omega}\hat{H}_0 - \hat{H}_0\hat{\Omega}) |\Phi_\alpha^0\rangle = (\hat{V}\hat{\Omega} - \hat{\Omega}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}) |\Phi_\alpha^0\rangle, \tag{D.19}$$

welche in Operatorform ([29], [30])

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0]\hat{P} = \hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} - \hat{\Omega}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} \tag{D.20}$$

lautet. Die verallgemeinerte Bloch-Gleichung ist äquivalent zur Schrödinger-Gleichung und daher exakt.

Damit der Wellenoperator die Wellenfunktion im Gesamt-Hilbert-Raum erzeugen kann, muß er auch Komponenten in den Q-Raum enthalten, die von der Störung $\hat{V}$ herrühren. Daher kann man ihn nach Ordnungen in der Störung entwickeln

$$\hat{\Omega} = 1 + \hat{\Omega}^{(1)} + \hat{\Omega}^{(2)} + \cdots, \tag{D.21}$$

wobei $\hat{\Omega}^{(n)}$ der n-ten Ordnung in $\hat{V}$ entspricht. Eingesetzt in (D.20) und nach Ordnungen sortiert erhält man mit $\hat{V}\hat{P} - \hat{P}\hat{V}\hat{P} = \hat{Q}\hat{V}\hat{P}$ etc.:

$$\left[\hat{\Omega}^{(1)}, \hat{H}_0\right] \hat{P} = \hat{Q}\hat{V}\hat{P} \tag{D.22}$$

$$\left[\hat{\Omega}^{(2)}, \hat{H}_0\right] \hat{P} = \hat{Q}\hat{V}\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P} - \hat{\Omega}^{(1)}\hat{P}\hat{V}\hat{P} \tag{D.23}$$

$$\left[\hat{\Omega}^{(3)}, \hat{H}_0\right] \hat{P} = \hat{Q}\hat{V}\hat{\Omega}^{(2)}\hat{P} - \hat{\Omega}^{(2)}\hat{P}\hat{V}\hat{P} - \hat{\Omega}^{(1)}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P} \tag{D.24}$$

$$\vdots$$

$$\left[\hat{\Omega}^{(n)}, \hat{H}_0\right] \hat{P} = \hat{Q}\hat{V}\hat{\Omega}^{(n-1)}\hat{P} - \sum_{m=1}^{n-1} \hat{\Omega}^{(n-m)}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}^{(m-1)}\hat{P}. \tag{D.25}$$

Dies ist die verallgemeinerte Rayleigh-Schrödinger-Entwicklung, was man am besten erkennt, wenn man die Entwicklung in der Basis der Eigenfunktionen zu $\hat{H}_0$ darstellt. Für den Kommutator gilt dann in jeder Ordnung

$$\langle\Psi_k^0|\hat{\Omega}^{(n)}\hat{H}_0 - \hat{H}_0\hat{\Omega}^{(n)}|\Psi_{k'}^0\rangle = (E_{k'}^0 - E_k^0)\langle\Psi_k^0|\hat{\Omega}^{(n)}|\Psi_{k'}^0\rangle. \tag{D.26}$$

Mit der Festlegung, daß $|\Psi_l\rangle$ zum Q-Raum und $|\Psi_k\rangle$ zum P-Raum gehört, erhält man in der 1. Ordnung (D.22) dann

$$\langle\Psi_l^0|\hat{\Omega}^{(1)}|\Psi_k^0\rangle = \frac{\langle\Psi_l^0|\hat{Q}\hat{V}\hat{P}|\Psi_k^0\rangle}{E_k^0 - E_l^0} = \frac{\langle\Psi_l^0|\hat{V}|\Psi_k^0\rangle}{E_k^0 - E_l^0} \qquad k \in P,\ l \in Q. \tag{D.27}$$

Analog gilt in der 2.Ordnung

$$\begin{aligned}\langle\Psi_l^0|\hat{\Omega}^{(2)}|\Psi_k^0\rangle &= \frac{\langle\Psi_l^0|\hat{V}\hat{\Omega}^{(1)}|\Psi_k^0\rangle}{E_k^0 - E_l^0} - \frac{\langle\Psi_l^0|\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P}\hat{V}|\Psi_k^0\rangle}{E_k^0 - E_l^0} \\ &= \sum_{m\in P+Q} \frac{\langle\Psi_l^0|\hat{V}|\Psi_m^0\rangle\langle\Psi_m^0|\hat{\Omega}^{(1)}|\Psi_k^0\rangle}{E_k^0 - E_l^0} - \sum_{k'\in P} \frac{\langle\Psi_l^0|\hat{\Omega}^{(1)}|\Psi_{k'}^0\rangle\langle\Psi_{k'}^0|\hat{V}|\Psi_k^0\rangle}{E_k^0 - E_l^0} \\ & k \in P,\ l \in Q,\end{aligned} \tag{D.28}$$

wobei die Vollständigkeitsrelation $1 = P + Q$ und die Spektraldarstellung der Projektionsoperatoren (D.2) ausgenutzt wurden. Aus Gleichung (D.9) folgt

$$\begin{aligned}\langle\Psi_m^0|\hat{P}|\Psi_k^0\rangle &= \langle\Psi_m^0|\hat{P}(1 + \sum_n \hat{\Omega}^{(n)})\hat{P}|\Psi_k^0\rangle \\ &= \langle\Psi_m^0|\hat{P}|\Psi_k^0\rangle + \langle\Psi_m^0|\hat{P}\sum_n \hat{\Omega}^{(n)}\hat{P}|\Psi_k^0\rangle \\ \Rightarrow \qquad & \langle\Psi_m^0|\hat{P}\hat{\Omega}^{(n)}\hat{P}|\Psi_k^0\rangle = 0 \qquad \forall n,\end{aligned} \tag{D.29}$$

so daß sie Summe über m in (D.28) nur Beiträge im Q-Raum hat. Einsetzen von (D.27) führt zu

$$\begin{aligned}\langle\Psi_l^0|\hat{\Omega}^{(2)}|\Psi_k^0\rangle &= \sum_{m\in Q}\frac{\langle\Psi_l^0|\hat{V}|\Psi_m^0\rangle\langle\Psi_m^0|\hat{V}|\Psi_k^0\rangle}{(E_k^0-E_l^0)(E_k^0-E_m^0)} - \sum_{k'\in P}\frac{\langle\Psi_l^0|\hat{V}|\Psi_{k'}^0\rangle\langle\Psi_{k'}^0|\hat{V}|\Psi_k^0\rangle}{(E_k^0-E_l^0)(E_{k'}^0-E_l^0)} \\ & k\in P,\ l\in Q. \end{aligned} \tag{D.30}$$

Damit kann man nun die Gleichungen für die Energiekorrekturen angeben. Der effektive Feshbach-Löwdin-Hamilton-Operator (D.10) vereinfacht sich in der Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung zum Bloch-Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{eff} &= \hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P} \\ &= \hat{P}(\hat{H}_0+\hat{V})\hat{\Omega}\hat{P} \\ &= \hat{P}\hat{H}_0\hat{P}+\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P}.\end{aligned} \tag{D.31}$$

Für die Energieerwartungswerte E_α gilt

$$\begin{aligned}E_\alpha &= \langle\Phi_\alpha^0|\hat{H}_{eff}|\Phi_\alpha^0\rangle \\ &= \sum_{k\in P}(c_k^\alpha)^2\ \langle\Psi_k^0|\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}|\Psi_k^0\rangle + \sum_{k,k'\in P}(c_k^\alpha)^*c_{k'}^\alpha\ \langle\Psi_k^0|\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P}|\Psi_{k'}^0\rangle \\ &= \underbrace{\sum_{k\in P}(c_k^\alpha)^2\ E_k^0}_{E_\alpha^{(0)}} + \underbrace{\sum_{k,k'\in P}(c_k^\alpha)^*c_{k'}^\alpha\ \langle\Psi_k^0|\hat{P}\hat{V}\hat{P}|\Psi_{k'}^0\rangle}_{E_\alpha^{(1)}} \\ &\quad +\sum_{n=1}^{\infty}\ \underbrace{\sum_{k,k'\in P}(c_k^\alpha)^*c_{k'}^\alpha\ \langle\Psi_k^0|\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}^{(n)}\hat{P}|\Psi_{k'}^0\rangle}_{E_\alpha^{(n+1)}}.\end{aligned} \tag{D.32}$$

Unter Anwendung der Vollständigkeitsrelation und (D.29) wie oben, folgt weiter

$$\begin{aligned}\langle\Psi_k^0|\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}^{(n)}\hat{P}|\Psi_{k'}^0\rangle &= \langle\Psi_k^0|\hat{P}\hat{V}(\hat{P}+\hat{Q})\hat{\Omega}^{(n)}\hat{P}|\Psi_{k'}^0\rangle \\ &= \langle\Psi_k^0|\hat{P}\hat{V}\hat{Q}\hat{\Omega}^{(n)}\hat{P}|\Psi_{k'}^0\rangle,\end{aligned} \tag{D.33}$$

und man bekommt mit der Spektraldarstellung von $\hat{Q}$ sowie (D.27) und (D.30) endlich:

$$E_\alpha^{(2)} = \sum_{\substack{k,k'\in P\\ l\in Q}}(c_k^\alpha)^*c_{k'}^\alpha\ \frac{\langle\Psi_k^0|\hat{V}|\Psi_l^0\rangle\langle\Psi_l^0|\hat{V}|\Psi_{k'}^0\rangle}{E_{k'}^0-E_l^0} \tag{D.34}$$

$$E_\alpha^{(3)} = \sum_{\substack{k,k' \in P \\ l \in Q}} (c_k^\alpha)^* c_{k'}^\alpha \left(\sum_{m \in Q} \frac{\langle \Psi_k^0 | \hat{V} | \Psi_l^0 \rangle \langle \Psi_l^0 | \hat{V} | \Psi_m^0 \rangle \langle \Psi_m^0 | \hat{V} | \Psi_{k'}^0 \rangle}{(E_{k'}^0 - E_l^0)(E_{k'}^0 - E_m^0)} \right. \qquad \text{(D.35)}$$

$$\left. - \sum_{k'' \in P} \frac{\langle \Psi_k^0 | \hat{V} | \Psi_l^0 \rangle \langle \Psi_l^0 | \hat{V} | \Psi_{k''}^0 \rangle \langle \Psi_{k''}^0 | \hat{V} | \Psi_{k'}^0 \rangle}{(E_{k'}^0 - E_l^0)(E_{k''}^0 - E_l^0)} \right).$$

Man beachte die asymmetrische, nicht hermitesche Form dieser Korrekturen, die daher rührt, daß der Bloch-Hamilton-Operator nicht hermitesch ist[1].
Für $k = k' = k''$ und $c_k = 1$ erhält man den Spezialfall des eindimensionalen P-Raumes (4.40) und (4.41).

[1]Eine hermitesche Form des Bloch Hamilton-Operators läßt sich aber leicht finden ([110], [111], [112]) z.B. indem man jeweils den hermitische konjugierten Ausdruck hinzuaddiert und einen Faktor 1/2 hinzufügt. .

Anhang E

Numerische Ergebnisse

E.1 Erläuterung zur Nomenklatur

Im folgenden sind für die Moleküle FH, H_2O, CO und H_2CO die numerischen Ergebnisse für

- die energetische Abfolge der kanonischen Hartree-Fock-Orbitale
- die Dipol- und Quadrupolmomente
- die Oktopolmomente und die diamagnetische Suszeptibilität

geordnet nach den verwendeten Basissätzen (cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, sadlej-pVTZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ) tabellarisch aufgeführt.
Vorab wird für jedes Molekül die Symmetrie der Core- und Valenzorbitale sowie die Festlegung des Referenzraumes für die SD-MRCI diskutiert.

E.1.1 Zur Tabelle der Hartree-Fock-Orbital-Energien

Die molekularen Orbitale werden in der Hartree-Fock-Rechnung als Linearkombination atomarer Orbitale unter Berücksichtigung der Spiegelsymmetrie in x- und y-Richtung generiert. Die Moleküle sind dabei stets so orientiert, daß die Rotationsachse in z-Richtung weist. Bei den Molekülen H_2O und $H2CO$ liegen die Wasserstoffatome jeweils spiegelsymmetrisch zur xz-Ebene in der yz-Ebene.
Für die Rechnungen in dieser Arbeit wird die folgende Nomenklatur verwendet:

Bezeichnung	Symmetrie unter Spiegelung	atomare Orbitale
A	gerade in x- und y-Richtung	s, p_z, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}
B	gerade in x-Richtung, ungerade in y-Richtung	p_y, d_{yz}
C	ungerade in x-Richtung, gerade in y-Richtung	p_x, d_{xz}
D	ungerade in x- und y- Richtung	d_{xy}

Die letzte Spalte gibt an, wie die atomaren s-, p- und d-Orbitale den symmetrisierten molekularen Orbitalen zugeordnet sind. Für die f-Orbitale erhält man zusätzlich je zwei Molekülorbitale mit Symmetrie A, B und C sowie eines mit Symmetrie D.
Diese Nomenkaltur ist wie folgt mit den Bezeichnungen der entsprechenden Punktgruppen $C_{\infty v}$ bzw. C_{2v} der Moleküle verknüpft:

<table>
<tr><th>Bezeichnung</th><th>$C_{\infty v}$</th><th>C_{2v}</th></tr>
<tr><td>A</td><td>σ^+</td><td>a_1</td></tr>
<tr><td>B</td><td rowspan="2">π
einfach entartet</td><td>b_2</td></tr>
<tr><td>C</td><td>b_1</td></tr>
<tr><td>D</td><td>σ^-</td><td>a_2</td></tr>
</table>

In den Tabellen sind alle Energien der kanonischen Hartree-Fock-Orbitale in der Einheit Hartree angegeben.
Die obere Doppellinie in den Tabellen zeigt die Grenze zwischen den Core- und den Valenzorbitalen an, die untere Doppellinie die Grenze der Valenzschale zu den restlichen Korrelationsorbitalen. Für die SD-MRCI- und BSR-Rechnungen werden die Core-Orbitale eingefroren, d.h. bei den Anregungen nicht berücksichtigt.
Bei der Generierung des vollständigen Referenzraumes (CAS) der SD-MRCI werden zusätzlich die niedrigsten Valenzorbitale als inaktiv betrachtet, so daß sie in allen Referenzkonfigurationen stets doppelt besetzt sind. Diese inaktiven Valenzorbitale sind durch die einfache Linie abgegrenzt.

E.1.2 Zur Tabelle der Dipol- und Quadrupolmomente

In den Tabellen sind zunächst die Dipol- und Quadrupolmomente für die kanonischen Hartree-Fock-Orbitale angegeben. Dann folgenden die SD-MRCI- und BSR-Rechnungen mit natürlichen Orbitalen sowie die BSR-Rechnungen mit SCF-artigen sekundären Orbitalen. Alle Dipol- und Quadrupolmomente sind in atomaren Einheiten angegeben.
Zur Unterscheidung der verschiedenen BSR-Rechnungen sind jeweils die aktiven primären Orbitale der Symmetrie A/B/C/D aufgeführt. Um die Gesamtzahl der Orbitale im primären Raum zu erhalten müssen hierzu die eingefrorenen Orbitale hinzuaddiert werden. Im Falle von FH und H_2O sind das je ein A-Orbital und für CO sowie H_2CO je zwei A-Orbitale.

E.1.3 Zur Tabelle der Oktopolmomente und der diamagnetischen Suszeptibilität

Der Aufbau der Tabellen ist analog zu denen der Dipol- und Quadrupolmomente.
Bei den in atomaren Einheiten angegebenen Daten handelt es sich um die Oktopol-

momente

$$\begin{aligned}\Omega^{(0)}_{zzz} &= \langle \sum_i e_i \; [z_i^3 - 1.5(x_i x_i z_i + y_i y_i z_i)] \rangle && \text{(E.1)}\\ \Omega^{(0)}_{xxz} &= \langle \sum_i e_i \; x_i x_i z_i \rangle \qquad \text{i = Kerne und Elektronen} && \text{(E.2)}\end{aligned}$$

und die sphärisch gemittelte diamagnetische Suszeptibilität

$$\langle r^2 \rangle_e = \langle \sum_i r_i^2 \rangle \qquad \text{i = nur Elektronen.} \tag{E.3}$$

E.2 Symmetrie der Core- und Valenzorbitale

E.2.1 Fluorwasserstoff

Die F-1s- und F-2s-Orbitalenergien liegen erheblich tiefer als das H-1s-Orbital und verbleiben als "lone pair" Molekülorbitale $1\sigma^+$ und $2\sigma^+$. Aufgrund seiner energetischen Lage kann das H-1s-Orbital nur mit den 2p-Orbitalen des Fluors wechselwirken. Von diesen hat nur das $2p_z$-Orbitale die richtige Symmetrie. Zusammen bilden diese beiden Orbitale das bindende $3\sigma^+$- und das antibindende $4\sigma^{+*}$-Molekülorbital. Die F-$2p_x$- und F-$2p_y$-Orbitale sind nicht bindend und bleiben als entartete "lone pair" 1π-Orbitale erhalten [113]. Im Grundzustand sind alle Orbitale bis auf $4\sigma^{+*}$ doppelt besetzt. Zwischen Fluor und Wasserstoff besteht eine σ-Bindung.

E.2.2 Wasser

Bei Wasser liegt das O-1s-Orbital deutlich tiefer als die H-1s-Orbitale und verbleibt daher als "lone pair" Molekülorbital $1a_1$. Legt man die Wasserstoffatome spiegelsymmetrisch zur xz-Ebene, so können die beiden H-1s-Orbitale in der C_{2v} Gruppe Orbitale mit a_1-Symmetrie ($\phi(a_1) = \frac{1}{2}$[H-1s_A + H-1s_B]) und b_2-Symmetrie ($\phi(b_2) = \frac{1}{2}$ [H-1s_A - H-1s_B]) bilden. Sie überlappen nur mit den Orbitalen der entsprechenden Symmetrie aus der 2. Schale des Sauerstoffs. So ergeben sich aus $\phi(a_1)$, O-2s und O-$2p_z$ die drei Molekülorbitale $2a_1$, $3a_1$ und $4a_1^*$, von denen $2a_1$ σ-bindend und $4a_1^*$ σ-antibindend ist. $3a_1$ beschreibt ein einzelnes Elektronenpaar am Sauerstoff. Aufgrund der Symmetrie wechselwirkt $\phi(b_2)$ mit dem O-$2p_y$-Orbital und bewirkt ein bindendes $1b_2$- und ein antibindendes $2b_2^*$-Molekülorbital. Das O-$2p_x$-Orbital bleibt schließlich als "lone pair" $1b_1$-Orbital unverändert. Alle Orbitale bis auf $4a_1^*$ und $2b_2^*$ sind im Grunzustand doppelt besetzt. Zwischen dem Wasserstoff- und dem Sauerstoffatom besteht jeweils ein σ-Bindung.

E.2.3 Kohlenmonoxid

Im Gegensatz zu Fluorwasserstoff ist bei Kohlenmonoxid die energetische Lage der $1s$-Orbitale für beide Atome in etwa gleich. Sie gehen in das bindende $1\sigma^+$ und das antibindende $2\sigma^{+*}$ Molekülorbital über. Entsprechend entstehen aus den atomaren $2s$-Orbitalen die bindenden bzw. antibindenden Molekülorbitale $3\sigma^+$ und $4\sigma^{+*}$ und die p_z-Orbitale werden zu $5\sigma^+$ und $6\sigma^{+*}$ Molekülorbitalen[1]. Die p_x- und p_y-Orbitale schließlich bilden die einfach entarteten Orbitale 1π und $2\pi^*$. Im Grundzustand sind alle Orbitale bis auf $6\sigma^{+*}$ und $2\pi^*$ doppelt besetzt. Zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom bestehen eine σ-Bindung ($5\sigma^+$) und zwei π-Bindungen (1π).

E.2.4 Formaldehyd

Im Formaldehyd gehen die $1s$-Orbitale des Kohlenstoffs und Sauerstoffs in die jeweils doppelt besetzten Core-Orbitale $1a_1$ bis $2a_1$ über. Die Valenzorbitale werden aus den H-$1s$-, C-$2s$-, C-$2p$-, O-$2s$- und O-$2p$-Orbitalen gebildet. Aufgrund der Geometrie des Moleküls ist es hilfreich, für das Kohlenstoffatom drei sp^2-Hybridorbitale (gebildet aus C-$2s$, C-$2p_y$ und C-$2p_z$) und für das Sauerstoffatom zwei sp-Hybridorbitale (gebildet aus O-$2s$ und O-$2p_z$) anzunehmen. Das vom Kohlenstoff abgewandte sp-Hybridorbital des Sauerstoffs stellt das "lone pair" $5a_1$-Molekülorbital dar. Die einanderzugewandten Hybridorbitale des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs bilden das σ-bindende Moleülorbital $3a_1$ und das σ-antibindende Molekülorbital $7a_1^*$. Die übrigen beiden sp^2-Hybridorbitale des Kohlenstoff kombinieren mit den beiden H-$1s$-Orbitalen zu den σ-bindenden Molekülorbitalen $4a_1$ und $1b_1$ und den zwei σ-antibindenden Molekülorbitalen $6a_1^*$ und $3b_1^*$. Aus C-p_x und O-p_x geht das π-bindende Orbital $1b_2$ und das π-antibindende Orbital $2b_2^*$ hervor. Schließlich verbleibt noch das Orbital O-p_y als "lone pair" $2b_1$-Molekülorbital. [113]. Im Grundzustand sind alle genannten Orbitale bis auf die vier antibindenden Valenzorbitale doppelt besetzt. Die Reihenfolge der unbesetzten Orbitale ist unterschiedlich, je nachdem ob man Basissätze mit Polarisationsorbitalen verwendet oder nicht (vgl. Tabelle 4.4.1). Für den MRCI-Referenzraum wurde zunächst - unabhängig vom Basissatz - nur das fettgedruckte π-antibindende $2b_2$-Orbital hinzugenommen. Diese Beschränkung war erforderlich, weil sonst die Arbeitsspeicherkapazität auf den zur Verfügung stehenden Rechnern bei der Vier-Index-Transformation überschritten worden wäre. Aus diesem Grund konnte auch keine Rechnung in der augmentierten Tripel-Zeta-Basis von Dunning durchgeführt werden.

---

[1] Genauer betrachtet entstehen an beiden Atomen sp-Hybridorbitale. Das jeweils dem anderen Atom zugewandte Hybridorbital ist an der σ-Bindung beteiligt, das abgewandte Hybridorbital enthält das dem Atom zugeordnete Elektronenpaar. Die große räumliche Ausdehnung des abgewandten Hybridorbitals am Kohlenstoffatom führt zu dem unerwarteten Vorzeichen des Dipolmomentes bei Kohlenmonoxid.

E.3 Datentabellen

E.3.1 Fluorwasserstoff

Abfolge der Hartree-Fock-Orbitale

Tabelle E.3.1.1: Hartree-Fock-Orbitalenergien von FH (Angaben in Hartree)

cc-pVDZ H[2s1p] F[3s2p1d]		aug-cc-pVDZ H[3s2p] F[4s3p2d]		sadlej-pVDZ H[3s2p] F[5s3p2d]		cc-pVTZ H[3s2p1d] F[4s3p2d1f]		aug-cc-pVTZ H[4s3p2d] F[5s4p3d2f]	
A	-26.278	A	-26.311	A	-26.296	A	-26.286	A	-26.299
A	-1.583	A	-1.608	A	-1.603	A	-1.594	A	-1.603
A	-0.747	A	-0.771	A	-0.771	A	-0.760	A	-0.769
B, C	-0.629	B, C	-0.651	B, C	-0.651	B, C	-0.643	B, C	-0.651
A	0.184	A	0.036	A	0.039	A	0.143	A	0.031
A	0.810	A	0.194	A	0.156	A	0.562	A	0.139
B, C	1.412	B, C	0.244	B, C	0.214	A	0.817	B, C	0.201
A	1.416	A	0.257	A	0.216	B, C	0.852	A	0.208
B, C	1.604	A	0.361	B, C	0.298	B, C	0.989	B, C	0.286
A	2.134	B, C	0.403	A	0.337	A	1.443	A	0.311
A	2.499	A	0.662	A, D	0.586	A	1.552	A	0.428
A, D	4.004	A	0.941	A	0.593	A, D	2.229	A	0.711
B, C	4.280	A, D	1.346	A	0.658	A	2.285	A, D	0.760
A	5.056	B, C	1.432	B, C	0.906	B, C	2.534	B, C	0.826
		A	1.623	A	1.011	A	3.208	A	0.949
		B, C	1.671	B, C	1.158	A, D	3.542	B, C	1.042
		A	2.067	B, C	1.347	B, C	3.853	A	1.069
		B, C	2.162	A	1.641	A,	4.237	A, D	1.086
		A	2.671	A	2.044	B, C	4.298	B, C	1.146
		A	3.596	A	2.573	A	5.121	A	1.149
		A, D	4.852	A, D	3.141	B, C	5.353	B, C	1.668
		B, C	4.925	B, C	3.433	A	6.252	A	1.986
		A	5.151	A	4.101	B, C	7.410	A	2.392
				A	55.081	A, D	7.599	A	2.726
						B, C	8.439	A, D	2.808
						A, D	8.501	B, C	2.905
						A	8.909	B, C	2.934
						B, C	9.331	A, D	3.160
						A	9.688	A	3.163
						A	12.477	B, C	3.625
								A	4.093
								A, D	4.166
								B, C	4.304
								B, C	4.769
								A	5.072
								A	5.659
								B, C	6.081
								A	7.539
								B, C	8.829
								A, D	8.919
								B, C	9.239
								A	9.343
								A, D	9.359
								B, C	9.549
								A	9.885
								A	14.636

Dipol- und Quadrupolmomente

Tabelle E.3.1.2: Dipol- und Quadrupolmomente von FH in der **cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-100.019409			0.767			-0.823
SD-MRCI		-100.220312			0.722			-0.786
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.021333	-100.256286	0.753	0.688	0.684	-0.812	-0.753	-0.752
4/1/1/0	-100.035202	-100.254614	0.702	0.662	0.680	-0.770	-0.729	-0.747
4/2/2/0	-100.084238	-100.235432	0.679	0.660	0.694	-0.757	-0.739	-0.765
5/2/2/0	-100.100881	-100.231220	0.690	0.682	0.699	-0.760	-0.745	-0.764
5/3/3/0	-100.116286	-100.228727	0.690	0.695	0.713	-0.757	-0.753	-0.777
7/3/3/0	-100.154011	-100.225357	0.710	0.709	0.722	-0.781	-0.778	-0.784
8/3/3/1	-100.179567	-100.222069	0.711	0.711	0.721	-0.777	-0.776	-0.785

natürliche Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-100.222875			0.718			-0.782
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.042964	-100.267734	0.719	0.711	0.726	-0.785	-0.778	-0.790
4/1/1/0	-100.057221	-100.262760	0.724	0.717	0.728	-0.785	-0.778	-0.790
4/2/2/0	-100.140757	-100.236284	0.731	0.725	0.725	-0.793	-0.788	-0.788
5/2/2/0	-100.149106	-100.233812	0.727	0.725	0.726	-0.795	-0.790	-0.788
5/3/3/0	-100.177975	-100.227352	0.726	0.724	0.723	-0.794	-0.792	-0.787
7/3/3/0	-100.196163	-100.224990	0.725	0.724	0.721	-0.791	-0.790	-0.785
8/3/3/1	-100.218056	-100.222885	0.724	0.723	0.719	-0.787	-0.787	-0.783

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.042964	-100.259187	0.719	0.684	0.698	-0.785	-0.757	-0.768
4/1/1/0	-100.057221	-100.254585	0.724	0.699	0.707	-0.785	-0.760	-0.769
4/2/2/0	-100.140757	-100.229437	0.731	0.723	0.716	-0.793	-0.785	-0.780
5/2/2/0	-100.149106	-100.229919	0.727	0.722	0.721	-0.795	-0.789	-0.784
5/3/3/0	-100.177975	-100.226645	0.726	0.724	0.723	-0.794	-0.791	-0.787
7/3/3/0	-100.196163	-100.224918	0.725	0.724	0.721	-0.791	-0.790	-0.785
8/3/3/1	-100.218056	-100.222885	0.724	0.723	0.719	-0.787	-0.787	-0.783

Tabelle E.3.1.3: Dipol- und Quadrupolmomente von FH in der **aug-cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-100.033463			0.760			-0.867
SD-MRCI		-100.251795			0.709			-0.850
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.033495	-100.284487	0.759	0.725	0.726	-0.867	-0.808	-0.814
4/1/1/0	-100.034525	-100.284681	0.752	0.720	0.714	-0.855	-0.803	-0.794
5/2/2/0	-100.040630	-100.283397	0.742	0.716	0.721	-0.858	-0.810	-0.825
6/3/3/0	-100.045917	-100.281368	0.703	0.696	0.705	-0.836	-0.805	-0.822
8/3/3/0	-100.064891	-100.277869	0.664	0.662	0.697	-0.826	-0.801	-0.823
9/3/3/1	-100.073651	-100.275334	0.664	0.662	0.699	-0.828	-0.806	-0.826
9/4/4/1	-100.088126	-100.272489	0.660	0.657	0.697	-0.827	-0.805	-0.826
10/5/5/1	-100.154691	-100.255344	0.677	0.685	0.703	-0.821	-0.817	-0.841
11/6/6/1	-100.172648	-100.254097	0.684	0.689	0.703	-0.830	-0.831	-0.845
13/6/6/1	-100.195506	-100.253382	0.696	0.697	0.709	-0.848	-0.846	-0.848
14/6/6/2	-100.217051	-100.252080	0.699	0.699	0.709	-0.844	-0.843	-0.849
natürliche Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-100.255396			0.709			-0.850
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.055597	-100.322792	0.712	0.700	0.711	-0.849	-0.837	-0.847
4/1/1/0	-100.070828	-100.316414	0.714	0.705	0.714	-0.849	-0.837	-0.847
5/2/2/0	-100.168597	-100.278149	0.711	0.708	0.713	-0.859	-0.857	-0.853
6/3/3/0	-100.212715	-100.263305	0.715	0.713	0.713	-0.858	-0.857	-0.852
8/3/3/0	-100.218685	-100.262405	0.709	0.708	0.710	-0.851	-0.851	-0.847
9/3/3/1	-100.241928	-100.256681	0.713	0.712	0.709	-0.853	-0.852	-0.849
9/4/4/1	-100.247982	-100.255915	0.712	0.711	0.708	-0.851	-0.849	-0.848
10/5/5/1	-100.250576	-100.255658	0.710	0.709	0.708	-0.851	-0.850	-0.849
11/6/6/1	-100.252631	-100.255632	0.709	0.709	0.708	-0.850	-0.849	-0.849
13/6/6/1	-100.252792	-100.255593	0.708	0.708	0.708	-0.849	-0.849	-0.849
14/6/6/2	-100.255327	-100.255422	0.708	0.709	0.709	-0.850	-0.850	-0.850
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.055597	-100.292603	0.712	0.704	0.704	-0.849	-0.832	-0.834
4/1/1/0	-100.070828	-100.290439	0.714	0.718	0.716	-0.849	-0.838	-0.839
5/2/2/0	-100.168597	-100.264714	0.711	0.700	0.698	-0.859	-0.851	-0.848
6/3/3/0	-100.212715	-100.260805	0.715	0.712	0.710	-0.858	-0.854	-0.850
8/3/3/0	-100.218685	-100.262637	0.709	0.709	0.711	-0.851	-0.851	-0.847
9/3/3/1	-100.241928	-100.256627	0.713	0.712	0.708	-0.853	-0.852	-0.849
9/4/4/1	-100.247982	-100.256139	0.712	0.711	0.708	-0.851	-0.850	-0.848
10/5/5/1	-100.250576	-100.255688	0.710	0.709	0.707	-0.851	-0.850	-0.848
11/6/6/1	-100.252631	-100.255655	0.709	0.709	0.708	-0.850	-0.849	-0.848
13/6/6/1	-100.252792	-100.255593	0.708	0.708	0.708	-0.849	-0.849	-0.849
14/6/6/2	-100.255327	-100.255422	0.708	0.709	0.709	-0.850	-0.850	-0.850

Tabelle E.3.1.4: Dipol- und Quadrupolmomente von FH in der **sadlej-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-100.053464			0.757			-0.873
SD-MRCI		-100.260845			0.705			-0.858
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.053507	-100.287725	0.756	0.696	0.699	-0.872	-0.779	-0.787
4/1/1/0	-100.053638	-100.287826	0.756	0.696	0.700	-0.870	-0.779	-0.778
5/2/2/0	-100.058707	-100.287592	0.732	0.684	0.687	-0.861	-0.780	-0.799
6/3/3/0	-100.060869	-100.286975	0.719	0.678	0.679	-0.859	-0.781	-0.796
7/3/3/1	-100.062144	-100.286520	0.718	0.678	0.679	-0.862	-0.783	-0.796
9/3/3/1	-100.076865	-100.283400	0.683	0.652	0.673	-0.844	-0.783	-0.799
9/4/4/1	-100.080783	-100.282294	0.687	0.656	0.672	-0.843	-0.785	-0.801
10/5/5/1	-100.111387	-100.274000	0.649	0.646	0.676	-0.791	-0.771	-0.804
10/6/6/1	-100.142120	-100.268429	0.665	0.667	0.692	-0.813	-0.809	-0.842
13/6/6/1	-100.189484	-100.265965	0.688	0.688	0.704	-0.855	-0.850	-0.855
14/6/6/2	-100.216983	-100.262358	0.690	0.691	0.704	-0.853	-0.849	-0.855
14/7/7/2	-100.247458	-100.260666	0.699	0.699	0.704	-0.856	-0.855	-0.857
natürliche Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-100.264166			0.708			-0.861
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.075315	-100.321459	0.712	0.703	0.702	-0.858	-0.846	-0.846
4/1/1/0	-100.090702	-100.314830	0.713	0.707	0.706	-0.857	-0.845	-0.844
5/2/2/0	-100.181747	-100.280890	0.710	0.706	0.709	-0.869	-0.868	-0.863
6/3/3/0	-100.228173	-100.268909	0.714	0.712	0.710	-0.869	-0.867	-0.862
7/3/3/1	-100.254186	-100.264567	0.714	0.712	0.709	-0.865	-0.865	-0.863
9/3/3/1	-100.256357	-100.264487	0.711	0.710	0.706	-0.863	-0.863	-0.860
9/4/4/1	-100.260440	-100.264436	0.709	0.709	0.707	-0.860	-0.859	-0.859
10/5/5/1	-100.261706	-100.264267	0.708	0.708	0.707	-0.860	-0.860	-0.859
10/6/6/1	-100.262447	-100.264285	0.708	0.708	0.707	-0.860	-0.860	-0.860
13/6/6/1	-100.263114	-100.264196	0.708	0.708	0.707	-0.859	-0.859	-0.860
14/6/6/2	-100.264053	-100.264234	0.708	0.708	0.708	-0.861	-0.861	-0.861
14/7/7/2	-100.264073	-100.264227	0.708	0.708	0.708	-0.861	-0.861	-0.861
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.075315	-100.295771	0.712	0.678	0.672	-0.858	-0.806	-0.802
4/1/1/0	-100.090702	-100.294658	0.713	0.691	0.684	-0.857	-0.812	-0.807
5/2/2/0	-100.181747	-100.274704	0.710	0.698	0.698	-0.869	-0.861	-0.856
6/3/3/0	-100.228173	-100.269342	0.714	0.710	0.705	-0.869	-0.863	-0.857
7/3/3/1	-100.254186	-100.264940	0.714	0.712	0.708	-0.865	-0.864	-0.862
9/3/3/1	-100.256357	-100.264863	0.711	0.709	0.705	-0.863	-0.862	-0.858
9/4/4/1	-100.260440	-100.264426	0.709	0.709	0.707	-0.860	-0.859	-0.858
10/5/5/1	-100.261706	-100.264222	0.708	0.708	0.706	-0.860	-0.860	-0.859
10/6/6/1	-100.262447	-100.264229	0.708	0.708	0.707	-0.860	-0.860	-0.860
13/6/6/1	-100.263114	-100.264168	0.708	0.708	0.707	-0.859	-0.859	-0.860
14/6/6/2	-100.264053	-100.264205	0.708	0.708	0.708	-0.861	-0.861	-0.861
14/7/7/2	-100.264073	-100.264198	0.708	0.708	0.708	-0.861	-0.861	-0.861

Tabelle E.3.1.5: Dipol- und Quadrupolmomente von FH in der **cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-100.058008			0.764			-0.846
SD-MRCI		-100.323618			0.719			-0.818
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.059010	-100.358282	0.755	0.677	0.682	-0.839	-0.753	-0.761
4/1/1/0	-100.067520	-100.357469	0.708	0.654	0.674	-0.799	-0.731	-0.754
5/2/2/0	-100.093702	-100.346895	0.650	0.635	0.683	-0.757	-0.726	-0.770
7/3/3/0	-100.154249	-100.333142	0.700	0.688	0.705	-0.811	-0.794	-0.802
9/3/3/1	-100.177987	-100.328673	0.694	0.687	0.708	-0.809	-0.796	-0.805
10/4/4/1	-100.210284	-100.325635	0.703	0.696	0.711	-0.814	-0.805	-0.808
11/5/5/2	-100.214357	-100.325587	0.700	0.694	0.712	-0.811	-0.803	-0.809
12/6/6/2	-100.228093	-100.324865	0.705	0.703	0.715	-0.814	-0.807	-0.814
13/7/7/2	-100.255586	-100.323426	0.711	0.709	0.718	-0.810	-0.809	-0.815
14/8/8/2	-100.267610	-100.323303	0.712	0.711	0.718	-0.815	-0.813	-0.816
15/8/8/3	-100.273067	-100.323229	0.712	0.711	0.718	-0.815	-0.814	-0.816
15/9/9/3	-100.280651	-100.323187	0.713	0.713	0.718	-0.818	-0.816	-0.817
17/9/9/4	-100.302323	-100.323131	0.714	0.714	0.718	-0.815	-0.815	-0.817
natürliche Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-100.327529			0.711			-0.811
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.080633	-100.414833	0.708	0.699	0.742	-0.808	-0.800	-0.837
4/1/1/0	-100.096520	-100.406843	0.715	0.705	0.733	-0.809	-0.802	-0.837
5/2/2/0	-100.196972	-100.357420	0.713	0.712	0.726	-0.821	-0.818	-0.819
7/3/3/0	-100.249426	-100.341309	0.715	0.714	0.718	-0.819	-0.816	-0.812
9/3/3/1	-100.277908	-100.334906	0.718	0.717	0.715	-0.817	-0.815	-0.812
9/4/4/1	-100.286975	-100.333335	0.715	0.713	0.713	-0.814	-0.812	-0.811
10/4/4/1	-100.289819	-100.332926	0.714	0.713	0.713	-0.814	-0.812	-0.811
11/5/5/2	-100.303785	-100.330822	0.714	0.713	0.713	-0.814	-0.812	-0.813
12/6/6/2	-100.312078	-100.329349	0.718	0.717	0.713	-0.815	-0.814	-0.812
13/7/7/2	-100.319771	-100.328924	0.717	0.716	0.713	-0.815	-0.815	-0.812
14/8/8/2	-100.322320	-100.328236	0.714	0.713	0.712	-0.813	-0.813	-0.811
15/8/8/3	-100.325848	-100.327775	0.714	0.714	0.712	-0.813	-0.813	-0.812
15/9/9/3	-100.326456	-100.327669	0.714	0.713	0.712	-0.813	-0.813	-0.811
17/9/9/4	-100.327269	-100.327598	0.712	0.712	0.712	-0.812	-0.812	-0.811
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.080633	-100.364353	0.708	0.656	0.683	-0.808	-0.746	-0.773
4/1/1/0	-100.096520	-100.362613	0.715	0.679	0.691	-0.809	-0.762	-0.784
5/2/2/0	-100.196972	-100.337263	0.713	0.708	0.711	-0.821	-0.813	-0.812
7/3/3/0	-100.249426	-100.335303	0.715	0.713	0.713	-0.819	-0.815	-0.810
9/3/3/1	-100.277908	-100.332885	0.718	0.715	0.711	-0.817	-0.814	-0.808
10/4/4/1	-100.289819	-100.331220	0.714	0.711	0.709	-0.814	-0.810	-0.808
11/5/5/2	-100.303785	-100.330392	0.714	0.713	0.711	-0.814	-0.811	-0.811
12/6/6/2	-100.312078	-100.329553	0.718	0.717	0.712	-0.815	-0.814	-0.811
13/7/7/2	-100.319771	-100.329241	0.717	0.716	0.712	-0.815	-0.814	-0.810
14/8/8/2	-100.322320	-100.328209	0.714	0.713	0.712	-0.813	-0.813	-0.811
15/8/8/3	-100.325848	-100.327728	0.714	0.714	0.712	-0.813	-0.813	-0.812
15/9/9/3	-100.326456	-100.327667	0.714	0.713	0.712	-0.813	-0.813	-0.811
17/9/9/4	-100.327269	-100.327592	0.712	0.712	0.712	-0.812	-0.812	-0.811

Tabelle E.3.1.6: Dipol- und Quadrupolmomente von FH in der **aug-cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-100.061066			0.758			-0.868
SD-MRCI		-100.332577			0.714			-0.856
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.061087	-100.362384	0.757	0.711	0.716	-0.867	-0.756	-0.772
4/1/1/0	-100.061431	-100.362470	0.754	0.709	0.711	-0.862	-0.754	-0.763
5/2/2/0	-100.064667	-100.362256	0.745	0.704	0.712	-0.862	-0.759	-0.781
7/3/3/0	-100.073147	-100.359394	0.704	0.681	0.701	-0.841	-0.765	-0.786
9/4/4/1	-100.081652	-100.357976	0.669	0.656	0.696	-0.813	-0.754	-0.787
11/5/5/1	-100.091900	-100.355929	0.670	0.652	0.694	-0.822	-0.766	-0.797
13/6/6/2	-100.149230	-100.340148	0.680	0.674	0.698	-0.837	-0.812	-0.829
16/7/7/2	-100.177608	-100.337424	0.682	0.678	0.705	-0.854	-0.835	-0.838
17/9/9/3	-100.215690	-100.333707	0.682	0.680	0.708	-0.854	-0.843	-0.844
19/10/10/4	-100.233446	-100.333175	0.695	0.692	0.709	-0.854	-0.846	-0.847
21/11/11/5	-100.236364	-100.333205	0.693	0.690	0.709	-0.853	-0.846	-0.848
23/13/13/5	-100.276883	-100.331921	0.702	0.702	0.713	-0.851	-0.849	-0.853
25/14/14/6	-100.289127	-100.332031	0.705	0.705	0.713	-0.854	-0.852	-0.854
27/15/15/7	-100.311144	-100.332077	0.707	0.707	0.713	-0.852	-0.851	-0.855
natürliche Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-100.337298			0.706			-0.850
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.083214	-100.436711	0.705	0.695	0.737	-0.845	-0.840	-0.877
4/1/1/0	-100.099491	-100.428445	0.710	0.701	0.727	-0.845	-0.841	-0.877
5/2/2/0	-100.201841	-100.376921	0.707	0.706	0.721	-0.858	-0.856	-0.855
7/3/3/0	-100.253730	-100.359174	0.709	0.708	0.713	-0.856	-0.854	-0.849
9/3/3/1	-100.282608	-100.350872	0.711	0.709	0.710	-0.855	-0.854	-0.850
9/4/4/1	-100.292011	-100.348791	0.707	0.706	0.707	-0.851	-0.850	-0.849
11/5/5/1	-100.305199	-100.345568	0.709	0.708	0.708	-0.851	-0.851	-0.850
13/6/6/2	-100.319008	-100.342102	0.708	0.707	0.707	-0.852	-0.851	-0.851
16/7/7/2	-100.326785	-100.340058	0.708	0.708	0.707	-0.850	-0.850	-0.849
17/9/9/3	-100.333325	-100.338464	0.707	0.707	0.706	-0.850	-0.849	-0.849
19/10/10/4	-100.335206	-100.338163	0.707	0.707	0.706	-0.850	-0.850	-0.849
21/11/11/5	-100.336425	-100.337544	0.708	0.708	0.707	-0.850	-0.850	-0.849
23/13/13/5	-100.336970	-100.337344	0.707	0.707	0.706	-0.851	-0.850	-0.850
25/14/14/6	-100.337257	-100.337324	0.707	0.707	0.706	-0.850	-0.850	-0.850
27/15/15/7	-100.337295	-100.337299	0.706	0.706	0.706	-0.850	-0.850	-0.850
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	-100.083214	-100.372253	0.705	0.683	0.703	-0.845	-0.808	-0.830
4/1/1/0	-100.099491	-100.371381	0.710	0.700	0.708	-0.845	-0.819	-0.839
5/2/2/0	-100.201841	-100.348228	0.707	0.688	0.693	-0.858	-0.839	-0.839
7/3/3/0	-100.253730	-100.347401	0.709	0.702	0.703	-0.856	-0.847	-0.842
9/4/4/1	-100.292011	-100.343191	0.707	0.702	0.697	-0.851	-0.846	-0.841
11/5/5/1	-100.305199	-100.342389	0.709	0.705	0.702	-0.851	-0.848	-0.846
13/6/6/2	-100.319008	-100.340779	0.708	0.705	0.702	-0.852	-0.849	-0.847
16/7/7/2	-100.326785	-100.339896	0.708	0.707	0.705	-0.850	-0.849	-0.848
17/9/9/3	-100.333325	-100.338926	0.707	0.707	0.705	-0.850	-0.849	-0.848
19/10/10/4	-100.335206	-100.338611	0.707	0.707	0.705	-0.850	-0.849	-0.849
21/11/11/5	-100.336425	-100.337604	0.708	0.708	0.707	-0.850	-0.850	-0.849
23/13/13/5	-100.336970	-100.337365	0.707	0.707	0.706	-0.851	-0.850	-0.850
25/14/14/6	-100.337257	-100.337325	0.707	0.707	0.706	-0.850	-0.850	-0.850
27/15/15/7	-100.337295	-100.337299	0.706	0.706	0.706	-0.850	-0.850	-0.850

Oktopolmomente und diamagnetische Suszeptibilität

Tabelle E.3.1.7: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von FH in der **cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
SCF			2.451			-0.130			13.153
SD-MRCI			2.276			-0.159			13.306
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.409	2.225	2.216	-0.154	-0.235	-0.241	13.204	13.468	13.459
4/1/1/0	2.210	2.097	2.175	-0.166	-0.227	-0.222	13.282	13.445	13.421
4/2/2/0	2.163	2.125	2.236	-0.182	-0.210	-0.195	13.375	13.383	13.341
5/2/2/0	2.194	2.170	2.229	-0.177	-0.194	-0.186	13.383	13.378	13.331
5/3/3/0	2.180	2.162	2.241	-0.178	-0.183	-0.173	13.401	13.404	13.332
7/3/3/0	2.241	2.232	2.268	-0.164	-0.168	-0.162	13.363	13.368	13.313
8/3/3/1	2.242	2.237	2.270	-0.164	-0.167	-0.162	13.353	13.355	13.313

natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			2.256			-0.161			13.315
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.275	2.233	2.290	-0.161	-0.165	-0.157	13.257	13.311	13.287
4/1/1/0	2.279	2.243	2.291	-0.158	-0.160	-0.155	13.260	13.313	13.290
4/2/2/0	2.292	2.273	2.279	-0.152	-0.155	-0.157	13.320	13.330	13.289
5/2/2/0	2.289	2.272	2.279	-0.154	-0.157	-0.158	13.322	13.330	13.293
5/3/3/0	2.287	2.277	2.276	-0.155	-0.158	-0.159	13.315	13.318	13.298
7/3/3/0	2.281	2.276	2.268	-0.156	-0.157	-0.159	13.311	13.314	13.304
8/3/3/1	2.274	2.272	2.259	-0.158	-0.159	-0.162	13.303	13.305	13.312

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.275	2.190	2.243	-0.161	-0.191	-0.182	13.257	13.341	13.319
4/1/1/0	2.279	2.210	2.249	-0.158	-0.174	-0.169	13.260	13.329	13.313
4/2/2/0	2.292	2.258	2.244	-0.152	-0.158	-0.164	13.320	13.342	13.323
5/2/2/0	2.289	2.264	2.260	-0.154	-0.159	-0.162	13.322	13.338	13.313
5/3/3/0	2.287	2.276	2.275	-0.155	-0.159	-0.160	13.315	13.320	13.300
7/3/3/0	2.281	2.276	2.269	-0.156	-0.158	-0.160	13.311	13.314	13.305
8/3/3/1	2.274	2.272	2.259	-0.158	-0.159	-0.162	13.303	13.305	13.312

Tabelle E.3.1.8: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von FH in der **aug-cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale

	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			2.547			-0.152			13.808
SD-MRCI			2.425			-0.211			14.237
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.546	2.263	2.293	-0.153	-0.269	-0.264	13.809	14.767	14.629
4/1/1/0	2.514	2.235	2.234	-0.164	-0.273	-0.270	13.854	14.761	14.664
5/2/2/0	2.417	2.223	2.245	-0.166	-0.267	-0.252	14.133	14.785	14.763
6/3/3/0	2.357	2.231	2.294	-0.252	-0.303	-0.285	14.273	14.788	14.729
8/3/3/0	2.358	2.220	2.306	-0.283	-0.311	-0.265	14.376	14.699	14.580
9/3/3/1	2.368	2.236	2.313	-0.288	-0.313	-0.262	14.412	14.712	14.564
9/4/4/1	2.358	2.236	2.320	-0.284	-0.310	-0.260	14.429	14.694	14.537
10/5/5/1	2.327	2.302	2.387	-0.239	-0.241	-0.226	14.445	14.479	14.323
11/6/6/1	2.331	2.323	2.396	-0.231	-0.235	-0.222	14.427	14.449	14.301
13/6/6/1	2.396	2.390	2.417	-0.222	-0.225	-0.214	14.371	14.388	14.264
14/6/6/2	2.402	2.397	2.419	-0.218	-0.221	-0.214	14.326	14.337	14.257

natürliche Orbitale

	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			2.407			-0.213			14.269
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.425	2.379	2.423	-0.205	-0.218	-0.211	14.134	14.173	14.157
4/1/1/0	2.424	2.382	2.423	-0.203	-0.212	-0.207	14.137	14.180	14.162
5/2/2/0	2.436	2.426	2.432	-0.207	-0.217	-0.212	14.215	14.279	14.221
6/3/3/0	2.441	2.429	2.423	-0.205	-0.210	-0.209	14.212	14.247	14.223
8/3/3/0	2.417	2.406	2.404	-0.209	-0.212	-0.211	14.225	14.255	14.234
9/3/3/1	2.429	2.423	2.409	-0.207	-0.210	-0.212	14.217	14.234	14.238
9/4/4/1	2.418	2.412	2.402	-0.207	-0.209	-0.212	14.224	14.236	14.243
10/5/5/1	2.423	2.416	2.406	-0.213	-0.214	-0.215	14.251	14.257	14.261
11/6/6/1	2.416	2.409	2.406	-0.213	-0.214	-0.214	14.260	14.263	14.264
13/6/6/1	2.412	2.409	2.408	-0.215	-0.214	-0.214	14.263	14.265	14.264
14/6/6/2	2.410	2.409	2.409	-0.215	-0.214	-0.214	14.266	14.267	14.268

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale

	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.425	2.250	2.289	-0.205	-0.212	-0.217	14.134	14.429	14.415
4/1/1/0	2.424	2.261	2.295	-0.203	-0.180	-0.187	14.137	14.371	14.368
5/2/2/0	2.436	2.399	2.398	-0.207	-0.233	-0.235	14.215	14.353	14.358
6/3/3/0	2.441	2.418	2.410	-0.205	-0.215	-0.216	14.212	14.286	14.280
8/3/3/0	2.417	2.401	2.399	-0.209	-0.210	-0.209	14.225	14.263	14.243
9/3/3/1	2.429	2.419	2.402	-0.207	-0.210	-0.213	14.217	14.242	14.250
9/4/4/1	2.418	2.407	2.397	-0.207	-0.207	-0.210	14.224	14.241	14.250
10/5/5/1	2.423	2.416	2.407	-0.213	-0.215	-0.217	14.251	14.258	14.263
11/6/6/1	2.416	2.410	2.406	-0.213	-0.214	-0.215	14.260	14.264	14.265
13/6/6/1	2.412	2.409	2.408	-0.215	-0.214	-0.214	14.263	14.265	14.264
14/6/6/2	2.410	2.409	2.409	-0.215	-0.214	-0.214	14.266	14.267	14.268

Tabelle E.3.1.9: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von FH in der **sadlej-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			2.579			-0.161			13.787
SD-MRCI			2.447			-0.214			14.260
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.577	2.269	2.290	-0.163	-0.385	-0.364	13.789	14.894	14.749
4/1/1/0	2.569	2.266	2.259	-0.164	-0.385	-0.357	13.798	14.894	14.780
5/2/2/0	2.423	2.214	2.240	-0.194	-0.378	-0.362	14.052	14.897	14.916
6/3/3/0	2.515	2.260	2.290	-0.245	-0.383	-0.375	14.112	14.892	14.886
7/3/3/1	2.516	2.268	2.295	-0.246	-0.384	-0.374	14.137	14.898	14.875
9/3/3/1	2.415	2.219	2.267	-0.268	-0.365	-0.326	14.300	14.821	14.725
9/4/4/1	2.408	2.221	2.280	-0.256	-0.348	-0.322	14.336	14.817	14.701
10/5/5/1	2.216	2.176	2.299	-0.240	-0.300	-0.281	14.474	14.663	14.520
10/6/6/1	2.274	2.254	2.385	-0.238	-0.281	-0.266	14.488	14.600	14.427
13/6/6/1	2.403	2.384	2.428	-0.227	-0.243	-0.231	14.396	14.458	14.320
14/6/6/2	2.420	2.407	2.432	-0.227	-0.237	-0.226	14.360	14.392	14.298
14/7/7/2	2.437	2.434	2.441	-0.219	-0.222	-0.218	14.293	14.300	14.271
natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			2.438			-0.214			14.280
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.457	2.419	2.424	-0.206	-0.219	-0.218	14.125	14.139	14.143
4/1/1/0	2.455	2.420	2.423	-0.204	-0.213	-0.213	14.130	14.144	14.150
5/2/2/0	2.468	2.451	2.457	-0.210	-0.219	-0.217	14.230	14.305	14.256
6/3/3/0	2.474	2.459	2.450	-0.207	-0.212	-0.213	14.221	14.263	14.250
7/3/3/1	2.470	2.469	2.457	-0.208	-0.212	-0.214	14.215	14.237	14.245
9/3/3/1	2.459	2.455	2.442	-0.209	-0.213	-0.217	14.224	14.245	14.257
9/4/4/1	2.445	2.440	2.434	-0.210	-0.212	-0.214	14.238	14.254	14.262
10/5/5/1	2.445	2.441	2.435	-0.213	-0.214	-0.215	14.259	14.266	14.274
10/6/6/1	2.443	2.438	2.436	-0.213	-0.214	-0.215	14.264	14.270	14.275
13/6/6/1	2.440	2.438	2.438	-0.214	-0.214	-0.214	14.269	14.272	14.276
14/6/6/2	2.439	2.439	2.439	-0.214	-0.214	-0.214	14.279	14.279	14.280
14/7/7/2	2.438	2.438	2.438	-0.214	-0.214	-0.214	14.280	14.280	14.280
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.457	2.260	2.262	-0.206	-0.259	-0.263	14.125	14.489	14.483
4/1/1/0	2.455	2.308	2.303	-0.204	-0.242	-0.247	14.130	14.447	14.452
5/2/2/0	2.468	2.425	2.423	-0.210	-0.244	-0.244	14.230	14.398	14.384
6/3/3/0	2.474	2.440	2.426	-0.207	-0.224	-0.228	14.221	14.310	14.308
7/3/3/1	2.470	2.462	2.452	-0.208	-0.216	-0.218	14.215	14.254	14.263
9/3/3/1	2.459	2.450	2.435	-0.209	-0.215	-0.220	14.224	14.257	14.271
9/4/4/1	2.445	2.436	2.430	-0.210	-0.211	-0.214	14.238	14.258	14.267
10/5/5/1	2.445	2.440	2.434	-0.213	-0.214	-0.215	14.259	14.269	14.276
10/6/6/1	2.443	2.438	2.435	-0.213	-0.214	-0.215	14.264	14.272	14.277
13/6/6/1	2.440	2.438	2.438	-0.214	-0.214	-0.214	14.269	14.272	14.276
14/6/6/2	2.439	2.439	2.439	-0.214	-0.214	-0.214	14.279	14.279	14.280
14/7/7/2	2.438	2.438	2.438	-0.214	-0.213	-0.214	14.280	14.280	14.280

Tabelle E.3.1.10: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von FH in der **cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			2.559			-0.143			13.455
SD-MRCI			2.435			-0.182			13.651
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.535	2.242	2.267	-0.160	-0.281	-0.272	13.486	13.978	13.910
4/1/1/0	2.332	2.118	2.212	-0.182	-0.275	-0.257	13.575	13.956	13.881
5/2/2/0	2.262	2.187	2.311	-0.249	-0.288	-0.244	13.794	13.909	13.799
7/3/3/0	2.383	2.321	2.374	-0.197	-0.213	-0.204	13.880	13.913	13.720
9/3/3/1	2.371	2.324	2.379	-0.199	-0.210	-0.198	13.895	13.906	13.699
10/4/4/1	2.391	2.363	2.398	-0.189	-0.197	-0.191	13.865	13.857	13.675
11/5/5/2	2.371	2.351	2.402	-0.186	-0.196	-0.190	13.865	13.855	13.672
12/6/6/2	2.397	2.385	2.410	-0.185	-0.190	-0.187	13.834	13.822	13.668
13/7/7/2	2.402	2.397	2.426	-0.183	-0.186	-0.184	13.778	13.774	13.662
14/8/8/2	2.409	2.403	2.428	-0.183	-0.185	-0.184	13.760	13.756	13.660
15/8/8/3	2.413	2.407	2.428	-0.183	-0.185	-0.184	13.752	13.749	13.659
15/9/9/3	2.420	2.416	2.430	-0.181	-0.183	-0.183	13.737	13.733	13.658
17/9/9/4	2.423	2.421	2.432	-0.182	-0.183	-0.183	13.695	13.693	13.655

natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			2.398			-0.186			13.667
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.402	2.356	2.487	-0.186	-0.194	-0.168	13.614	13.741	13.663
4/1/1/0	2.408	2.367	2.479	-0.180	-0.189	-0.176	13.622	13.736	13.648
5/2/2/0	2.427	2.411	2.436	-0.184	-0.187	-0.178	13.698	13.726	13.611
7/3/3/0	2.420	2.412	2.412	-0.183	-0.185	-0.182	13.690	13.704	13.627
9/3/3/1	2.428	2.418	2.408	-0.182	-0.183	-0.184	13.683	13.691	13.635
9/4/4/1	2.417	2.408	2.406	-0.185	-0.187	-0.187	13.681	13.687	13.642
10/4/4/1	2.417	2.408	2.407	-0.185	-0.187	-0.187	13.679	13.685	13.641
11/5/5/2	2.415	2.409	2.407	-0.185	-0.186	-0.186	13.677	13.681	13.653
12/6/6/2	2.422	2.417	2.405	-0.183	-0.183	-0.186	13.670	13.672	13.658
13/7/7/2	2.419	2.414	2.402	-0.183	-0.183	-0.185	13.663	13.665	13.660
14/8/8/2	2.406	2.405	2.400	-0.185	-0.186	-0.186	13.666	13.667	13.664
15/8/8/3	2.406	2.405	2.400	-0.184	-0.184	-0.186	13.663	13.664	13.665
15/9/9/3	2.405	2.403	2.400	-0.185	-0.185	-0.186	13.664	13.665	13.666
17/9/9/4	2.403	2.402	2.399	-0.185	-0.185	-0.186	13.666	13.666	13.667

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.402	2.167	2.273	-0.186	-0.240	-0.218	13.614	13.842	13.784
4/1/1/0	2.408	2.235	2.303	-0.180	-0.214	-0.207	13.622	13.800	13.744
5/2/2/0	2.427	2.379	2.394	-0.184	-0.192	-0.191	13.698	13.768	13.709
7/3/3/0	2.420	2.402	2.397	-0.183	-0.185	-0.186	13.690	13.716	13.660
9/3/3/1	2.428	2.412	2.395	-0.182	-0.184	-0.189	13.683	13.696	13.648
10/4/4/1	2.417	2.402	2.396	-0.185	-0.188	-0.191	13.679	13.688	13.652
11/5/5/2	2.415	2.405	2.400	-0.185	-0.186	-0.187	13.677	13.683	13.658
12/6/6/2	2.422	2.413	2.396	-0.183	-0.183	-0.186	13.670	13.674	13.661
13/7/7/2	2.419	2.411	2.396	-0.183	-0.184	-0.187	13.663	13.666	13.663
14/8/8/2	2.406	2.404	2.400	-0.185	-0.185	-0.186	13.666	13.667	13.663
15/8/8/3	2.406	2.404	2.400	-0.184	-0.184	-0.185	13.663	13.664	13.665
15/9/9/3	2.405	2.403	2.400	-0.185	-0.185	-0.186	13.664	13.665	13.666
17/9/9/4	2.403	2.402	2.399	-0.185	-0.185	-0.186	13.666	13.666	13.667

Tabelle E.3.1.11: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von FH in der **aug-cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
SCF			2.578			-0.164			13.748
SD-MRCI			2.492			-0.213			14.066
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.577	1.959	2.058	-0.164	-0.306	-0.289	13.750	14.937	14.735
4/1/1/0	2.558	1.951	2.028	-0.170	-0.307	-0.293	13.769	14.935	14.756
5/2/2/0	2.475	1.948	2.035	-0.177	-0.313	-0.288	13.956	14.941	14.834
7/3/3/0	2.462	2.055	2.135	-0.264	-0.340	-0.298	14.175	14.895	14.709
9/4/4/1	2.313	1.981	2.124	-0.279	-0.344	-0.286	14.237	14.852	14.638
11/5/5/1	2.364	2.032	2.165	-0.277	-0.340	-0.281	14.296	14.832	14.578
13/6/6/2	2.349	2.262	2.365	-0.242	-0.276	-0.254	14.467	14.601	14.276
16/7/7/2	2.428	2.364	2.422	-0.245	-0.265	-0.237	14.420	14.508	14.198
17/9/9/3	2.453	2.407	2.441	-0.243	-0.252	-0.226	14.361	14.397	14.145
19/10/10/4	2.459	2.423	2.451	-0.230	-0.237	-0.221	14.330	14.349	14.124
21/11/11/5	2.450	2.421	2.454	-0.231	-0.238	-0.221	14.327	14.343	14.120
23/13/13/5	2.458	2.450	2.481	-0.219	-0.221	-0.215	14.205	14.210	14.087
25/14/14/6	2.469	2.461	2.483	-0.217	-0.219	-0.214	14.176	14.180	14.083
27/15/15/7	2.475	2.470	2.486	-0.215	-0.216	-0.214	14.122	14.124	14.075

natürliche Orbitale	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			2.452			-0.219			14.103
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.455	2.417	2.551	-0.213	-0.226	-0.202	14.009	14.155	14.078
4/1/1/0	2.460	2.427	2.542	-0.209	-0.222	-0.211	14.016	14.151	14.061
5/2/2/0	2.483	2.472	2.492	-0.216	-0.221	-0.209	14.101	14.146	14.002
7/3/3/0	2.475	2.469	2.468	-0.214	-0.218	-0.213	14.095	14.124	14.019
9/3/3/1	2.480	2.474	2.466	-0.214	-0.218	-0.216	14.087	14.108	14.034
9/4/4/1	2.470	2.464	2.464	-0.217	-0.221	-0.219	14.085	14.104	14.042
11/5/5/1	2.471	2.465	2.459	-0.215	-0.218	-0.217	14.084	14.101	14.057
13/6/6/2	2.468	2.463	2.465	-0.216	-0.219	-0.219	14.079	14.091	14.066
16/7/7/2	2.461	2.459	2.454	-0.216	-0.218	-0.219	14.081	14.089	14.079
17/9/9/3	2.460	2.457	2.455	-0.217	-0.219	-0.221	14.081	14.087	14.090
19/10/10/4	2.460	2.458	2.456	-0.217	-0.219	-0.221	14.083	14.088	14.092
21/11/11/5	2.459	2.457	2.455	-0.217	-0.218	-0.219	14.085	14.089	14.094
23/13/13/5	2.458	2.455	2.454	-0.219	-0.219	-0.219	14.100	14.100	14.102
25/14/14/6	2.457	2.455	2.454	-0.219	-0.219	-0.219	14.100	14.101	14.102
27/15/15/7	2.454	2.453	2.453	-0.219	-0.219	-0.219	14.103	14.103	14.103

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/1/1/0	2.455	2.163	2.287	-0.213	-0.254	-0.242	14.009	14.568	14.480
4/1/1/0	2.460	2.192	2.296	-0.209	-0.217	-0.221	14.016	14.465	14.388
5/2/2/0	2.483	2.425	2.431	-0.216	-0.270	-0.260	14.101	14.324	14.261
7/3/3/0	2.475	2.447	2.429	-0.214	-0.238	-0.234	14.095	14.213	14.144
9/4/4/1	2.470	2.448	2.435	-0.217	-0.233	-0.239	14.085	14.136	14.105
11/5/5/1	2.471	2.456	2.441	-0.215	-0.226	-0.230	14.084	14.119	14.096
13/6/6/2	2.468	2.453	2.446	-0.216	-0.225	-0.229	14.079	14.103	14.092
16/7/7/2	2.461	2.457	2.452	-0.216	-0.221	-0.223	14.081	14.096	14.094
17/9/9/3	2.460	2.453	2.449	-0.217	-0.219	-0.222	14.081	14.091	14.097
19/10/10/4	2.460	2.454	2.450	-0.217	-0.219	-0.221	14.083	14.092	14.098
21/11/11/5	2.459	2.455	2.453	-0.217	-0.217	-0.219	14.085	14.090	14.098
23/13/13/5	2.458	2.455	2.453	-0.219	-0.219	-0.219	14.100	14.101	14.102
25/14/14/6	2.457	2.455	2.453	-0.219	-0.219	-0.219	14.100	14.101	14.102
27/15/15/7	2.454	2.453	2.453	-0.219	-0.219	-0.219	14.103	14.103	14.103

E.3.2 Wasser

Abfolge der Hartree-Fock-Orbitale

Tabelle E.3.2.1: Hartree-Fock-Orbitalenergien von H_2O (Angaben in Hartree)

cc-pVDZ H[2s1p] O[3s2p1d]	
A	-20.550
A	-1.337
B	-0.699
A	-0.567
C	-0.493
A	0.186
B	0.256
B	0.789
A	0.854
A	1.164
C	1.200
B	1.253
A	1.445
D	1.476
C	1.675
A	1.867
B	1.935
B	2.453
A	2.491
C	3.287
D	3.339
A	3.511
A	3.866
B	4.148

aug-cc-pVDZ H[3s2p] O[4s3p2d]	
A	-20.577
A	-1.357
B	-0.719
A	-0.586
C	-0.509
A	0.035
B	0.058
A	0.174
C	0.197
A	0.223
B	0.231
B	0.291
A	0.331
D	0.386
A	0.404
C	0.434
B	0.539
A	0.649
B	0.658
B	0.812
A	0.930
C	1.101
A	1.115
D	1.149
A	1.308
B	1.467
C	1.483
A	1.584
B	2.004
D	2.012
C	2.109
A	2.369
B	2.483
A	2.628
B	2.715
A	2.966
C	3.673
A	3.690
D	3.703
A	4.028
B	4.309

sadlej-pVDZ H[3s2p] O[5s3p2d]	
A	-20.567
A	-1.353
B	-0.720
A	-0.586
C	-0.510
A	0.040
B	0.059
A	0.138
C	0.173
B	0.213
A	0.218
B	0.245
A	0.281
D	0.295
C	0.326
A	0.387
B	0.404
A	0.477
B	0.526
A	0.599
C	0.658
B	0.693
D	0.754
A	0.836
A	0.898
B	0.958
D	1.130
C	1.175
A	1.219
C	1.260
B	1.416
A	1.489
B	1.711
A	1.998
B	2.015
A	2.124
C	2.781
D	2.867
A	2.935
A	3.348
B	3.738
A	43.78

cc-pVTZ H[3s2p1d] O[4s3p2d1f]	
A	-20.55
A	-1.346
B	-0.710
A	-0.578
C	-0.504
A	0.142
B	0.204
B	0.544
A	0.602
A	0.668
C	0.787
A	0.801
B	0.805
D	0.861
C	0.955
A	1.132
B	1.197
B	1.527
A	1.566
C	2.037
B	2.052
D	2.066
A	2.171
A	2.234
A	2.590
B	2.964
C	3.356
A	3.491
D	3.582
B	3.656
C	3.801
B	3.879
A	3.885
D	3.962
C	4.019
B	4.076
A	4.193
D	4.314
A	4.388
B	4.585
C	4.685
B	4.866
A	5.159
A	5.253
B	5.528
C	6.052
A	6.571
C	6.925
D	6.943
C	7.003
A	7.022
B	7.065
A	7.168
D	7.237
A	7.456
B	7.795
B	8.290
A	12.879

aug-cc-pVTZ H[4s3p2d] O[5s4p3d2f]	
A	-20.567
A	-1.354
B	-0.718
A	-0.585
C	-0.510
A	0.029
B	0.048
A	0.136
C	0.159
A	0.175
B	0.183
B	0.228
A	0.245
D	0.265
C	0.301
A	0.311
B	0.366
A	0.438
B	0.467
B	0.600
A	0.658
A	0.708
D	0.722
C	0.732
A	0.831
C	0.846
A	0.891
B	0.913
C	0.918
D	0.923
B	0.931
A	0.963
A	1.023
B	1.045
C	1.083
B	1.110
D	1.177
A	1.183
B	1.259
D	1.512
A	1.537
C	1.586
A	1.803
B	1.820
B	1.990
A	2.120
C	2.263
D	2.317
A	2.325
A	2.419
C	2.421
B	2.442
A	2.479
B	2.675
C	2.697
A	2.774
B	2.820
D	2.886
B	3.657
A	3.749
D	4.019
C	4.088
A	4.171
B	4.251
C	4.294
A	4.377
D	4.379
C	4.408
B	4.518
A	4.728
B	4.851
B	5.151
D	5.160
B	5.261
A	5.339
C	5.531
A	5.673
A	6.180
B	6.514
C	6.710
A	6.901
C	7.136
C	7.255
B	7.316
D	7.318
A	7.325
D	7.357
A	7.544
A	7.908
B	7.932
B	8.817
A	15.836

Dipol- und Quadrupolmomente

Tabelle E.3.2.2: Dipol- und Quadrupolmomente von H_2O in der **cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-76.026799			0.809			-1.588			1.659
SD-MRCI		-76.231509			0.765			-1.515			1.584
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.032838	-76.264294	0.778	0.740	0.746	-1.536	-1.460	-1.475	1.599	1.506	1.526
3/3/1/0	-76.042854	-76.262714	0.764	0.726	0.742	-1.522	-1.450	-1.473	1.596	1.511	1.532
5/3/1/0	-76.074818	-76.254162	0.739	0.723	0.754	-1.473	-1.433	-1.482	1.543	1.500	1.540
5/4/2/0	-76.123410	-76.239444	0.752	0.746	0.760	-1.493	-1.468	-1.505	1.560	1.532	1.568
6/4/2/1	-76.137905	-76.236953	0.746	0.747	0.759	-1.484	-1.465	-1.504	1.564	1.541	1.569
7/4/3/1	-76.159028	-76.233967	0.737	0.743	0.761	-1.486	-1.476	-1.503	1.556	1.545	1.573
7/6/3/1	-76.170169	-76.233528	0.741	0.742	0.761	-1.487	-1.485	-1.507	1.562	1.556	1.577
8/6/4/1	-76.191212	-76.232138	0.751	0.751	0.763	-1.498	-1.496	-1.510	1.568	1.565	1.580
natürliche Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-76.236924			0.762			-1.511			1.580
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.078059	-76.271628	0.759	0.754	0.774	-1.510	-1.501	-1.534	1.582	1.573	1.606
3/3/1/0	-76.087106	-76.268093	0.756	0.755	0.775	-1.509	-1.499	-1.533	1.581	1.571	1.603
5/3/1/0	-76.122983	-76.258320	0.766	0.762	0.772	-1.512	-1.504	-1.525	1.593	1.582	1.595
5/4/2/0	-76.170281	-76.247328	0.768	0.767	0.767	-1.527	-1.519	-1.512	1.602	1.593	1.585
6/4/2/1	-76.199545	-76.240856	0.769	0.768	0.764	-1.528	-1.523	-1.513	1.598	1.593	1.584
7/4/3/1	-76.222631	-76.237676	0.770	0.769	0.763	-1.525	-1.523	-1.515	1.597	1.595	1.584
7/6/3/1	-76.226763	-76.237265	0.768	0.767	0.762	-1.521	-1.520	-1.513	1.592	1.591	1.583
8/6/4/1	-76.231096	-76.236961	0.765	0.764	0.761	-1.518	-1.516	-1.510	1.586	1.586	1.580
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.078059	-76.261685	0.759	0.733	0.747	-1.510	-1.486	-1.507	1.582	1.553	1.573
3/3/1/0	-76.087106	-76.260942	0.756	0.739	0.755	-1.509	-1.494	-1.517	1.581	1.558	1.582
5/3/1/0	-76.122983	-76.254754	0.766	0.760	0.767	-1.512	-1.503	-1.519	1.593	1.578	1.587
5/4/2/0	-76.170281	-76.243248	0.768	0.763	0.761	-1.527	-1.515	-1.509	1.602	1.587	1.578
6/4/2/1	-76.199545	-76.238933	0.769	0.767	0.763	-1.528	-1.523	-1.513	1.598	1.592	1.582
7/4/3/1	-76.222631	-76.236826	0.770	0.769	0.764	-1.525	-1.524	-1.516	1.597	1.596	1.587
7/6/3/1	-76.226763	-76.236837	0.768	0.767	0.763	-1.521	-1.521	-1.514	1.592	1.592	1.584
8/6/4/1	-76.231096	-76.236961	0.765	0.764	0.761	-1.518	-1.516	-1.510	1.586	1.586	1.580

Tabelle E.3.2.3: Dipol- und Quadrupolmomente von H_2O in der **aug-cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale												
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]			
SCF		-76.041428			0.786			-1.800			1.892	
SD-MRCI		-76.259184			0.737			-1.793			1.886	
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	
3/2/1/0	-76.041489	-76.286277	0.786	0.744	0.747	-1.799	-1.702	-1.710	1.891	1.799	1.807	
4/2/1/0	-76.042058	-76.286412	0.782	0.742	0.743	-1.789	-1.696	-1.689	1.893	1.801	1.823	
5/4/2/0	-76.049918	-76.284496	0.760	0.734	0.746	-1.801	-1.724	-1.752	1.904	1.827	1.846	
7/4/3/1	-76.060306	-76.280529	0.701	0.703	0.727	-1.757	-1.717	-1.752	1.876	1.828	1.850	
8/7/3/1	-76.087156	-76.275389	0.689	0.681	0.722	-1.788	-1.745	-1.760	1.897	1.849	1.855	
10/7/4/2	-76.114763	-76.270716	0.696	0.692	0.724	-1.783	-1.751	-1.764	1.886	1.848	1.856	
12/8/5/2	-76.176030	-76.260505	0.718	0.721	0.731	-1.782	-1.773	-1.790	1.874	1.872	1.883	
13/9/6/3	-76.183832	-76.260396	0.708	0.715	0.732	-1.766	-1.763	-1.786	1.859	1.858	1.880	
15/11/6/3	-76.214178	-76.259504	0.720	0.722	0.736	-1.794	-1.791	-1.789	1.887	1.885	1.883	
natürliche Orbitale												
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]			
SD-MRCI		-76.267501			0.731			-1.795			1.888	
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	
3/2/1/0	-76.091669	-76.316108	0.735	0.726	0.743	-1.782	-1.771	-1.798	1.881	1.872	1.894	
4/2/1/0	-76.116345	-76.307411	0.738	0.731	0.743	-1.778	-1.762	-1.790	1.877	1.870	1.890	
5/4/2/0	-76.190561	-76.284070	0.734	0.730	0.733	-1.802	-1.801	-1.788	1.900	1.896	1.884	
7/4/3/1	-76.244259	-76.268943	0.740	0.738	0.732	-1.802	-1.801	-1.793	1.896	1.894	1.885	
8/7/3/1	-76.251963	-76.268397	0.735	0.733	0.729	-1.791	-1.791	-1.786	1.888	1.888	1.883	
10/7/4/2	-76.261751	-76.267632	0.734	0.733	0.730	-1.788	-1.787	-1.785	1.884	1.883	1.881	
12/8/5/2	-76.264713	-76.267562	0.732	0.731	0.730	-1.792	-1.790	-1.792	1.886	1.885	1.886	
13/9/6/3	-76.267247	-76.267541	0.731	0.731	0.730	-1.793	-1.794	-1.794	1.887	1.887	1.887	
15/11/6/3	-76.267358	-76.267532	0.731	0.731	0.730	-1.792	-1.793	-1.794	1.885	1.886	1.887	
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale												
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]			
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	
3/2/1/0	-76.091669	-76.289432	0.735	0.716	0.720	-1.782	-1.783	-1.789	1.881	1.877	1.885	
4/2/1/0	-76.116345	-76.285234	0.738	0.732	0.732	-1.778	-1.771	-1.777	1.877	1.876	1.885	
5/4/2/0	-76.190561	-76.274362	0.734	0.725	0.722	-1.802	-1.801	-1.799	1.900	1.891	1.885	
7/4/3/1	-76.244259	-76.269290	0.740	0.738	0.732	-1.802	-1.800	-1.793	1.896	1.892	1.884	
8/7/3/1	-76.251963	-76.268769	0.735	0.733	0.728	-1.791	-1.793	-1.789	1.888	1.889	1.885	
10/7/4/2	-76.261751	-76.267829	0.734	0.734	0.731	-1.788	-1.789	-1.789	1.884	1.884	1.883	
12/8/5/2	-76.264713	-76.267623	0.732	0.731	0.730	-1.792	-1.790	-1.792	1.886	1.885	1.886	
13/9/6/3	-76.267247	-76.267541	0.731	0.731	0.730	-1.793	-1.794	-1.795	1.887	1.887	1.887	
15/11/6/3	-76.267358	-76.267532	0.731	0.731	0.730	-1.792	-1.793	-1.794	1.885	1.886	1.887	

Tabelle E.3.2.4: Dipol- und Quadrupolmomente von H_2O in der **sadlej-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-76.052931			0.780			-1.795			1.894
SD-MRCI		-76.265378			0.733			-1.796			1.894
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.053002	-76.289837	0.779	0.738	0.739	-1.794	-1.645	-1.659	1.892	1.740	1.756
4/2/1/0	-76.053245	-76.289960	0.778	0.737	0.739	-1.788	-1.642	-1.642	1.894	1.741	1.771
5/4/2/0	-76.058278	-76.289379	0.756	0.726	0.734	-1.791	-1.662	-1.708	1.884	1.757	1.796
7/4/3/1	-76.062442	-76.288019	0.724	0.709	0.720	-1.795	-1.679	-1.718	1.892	1.772	1.805
9/6/3/1	-76.080616	-76.282716	0.701	0.693	0.717	-1.805	-1.718	-1.721	1.912	1.823	1.830
10/7/4/2	-76.098771	-76.280194	0.711	0.701	0.720	-1.765	-1.698	-1.722	1.861	1.797	1.828
11/8/5/3	-76.136973	-76.271574	0.689	0.685	0.716	-1.730	-1.700	-1.767	1.851	1.815	1.852
13/9/6/3	-76.164263	-76.269490	0.692	0.702	0.723	-1.740	-1.727	-1.772	1.836	1.825	1.868
15/11/6/3	-76.209977	-76.266717	0.712	0.713	0.731	-1.796	-1.789	-1.788	1.894	1.888	1.886
16/11/7/4	-76.246157	-76.264941	0.724	0.724	0.731	-1.793	-1.792	-1.793	1.893	1.891	1.891

natürliche Orbitale	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-76.273355			0.726			-1.800			1.895
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.102765	-76.317959	0.731	0.723	0.736	-1.780	-1.771	-1.795	1.885	1.880	1.900
4/2/1/0	-76.127645	-76.309192	0.734	0.727	0.736	-1.776	-1.759	-1.783	1.883	1.878	1.897
5/4/2/0	-76.200238	-76.287320	0.730	0.726	0.730	-1.809	-1.808	-1.794	1.911	1.905	1.894
7/4/3/1	-76.256492	-76.273917	0.736	0.734	0.728	-1.805	-1.806	-1.801	1.903	1.902	1.897
9/6/3/1	-76.263856	-76.273579	0.729	0.728	0.724	-1.789	-1.792	-1.790	1.891	1.892	1.890
10/7/4/2	-76.269902	-76.273576	0.729	0.728	0.726	-1.791	-1.791	-1.791	1.890	1.889	1.889
11/8/5/3	-76.272068	-76.273481	0.727	0.727	0.726	-1.800	-1.799	-1.799	1.893	1.893	1.893
13/9/6/3	-76.273136	-76.273502	0.727	0.726	0.726	-1.799	-1.800	-1.800	1.895	1.895	1.895
15/11/6/3	-76.273214	-76.273491	0.726	0.726	0.726	-1.798	-1.799	-1.800	1.894	1.895	1.895
16/11/7/4	-76.273274	-76.273479	0.726	0.726	0.726	-1.801	-1.801	-1.800	1.896	1.896	1.895

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.102765	-76.295740	0.731	0.702	0.704	-1.780	-1.762	-1.765	1.885	1.869	1.874
4/2/1/0	-76.127645	-76.291374	0.734	0.720	0.720	-1.776	-1.756	-1.760	1.883	1.871	1.880
5/4/2/0	-76.200238	-76.279635	0.730	0.719	0.719	-1.809	-1.808	-1.800	1.911	1.902	1.896
7/4/3/1	-76.256492	-76.274748	0.736	0.733	0.727	-1.805	-1.803	-1.798	1.903	1.897	1.893
9/6/3/1	-76.263856	-76.274145	0.729	0.727	0.723	-1.789	-1.792	-1.791	1.891	1.891	1.889
10/7/4/2	-76.269902	-76.273478	0.729	0.728	0.726	-1.791	-1.793	-1.793	1.890	1.890	1.891
11/8/5/3	-76.272068	-76.273411	0.727	0.727	0.726	-1.800	-1.799	-1.800	1.893	1.893	1.894
13/9/6/3	-76.273136	-76.273396	0.727	0.726	0.726	-1.799	-1.799	-1.800	1.895	1.895	1.895
15/11/6/3	-76.273214	-76.273391	0.726	0.726	0.726	-1.798	-1.799	-1.799	1.894	1.895	1.895
16/11/7/4	-76.273274	-76.273447	0.726	0.726	0.726	-1.801	-1.801	-1.800	1.896	1.896	1.895

Tabelle E.3.2.5: Dipol- und Quadrupolmomente von H_2O in der **cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-76.057169			0.797			-1.705			1.794
SD-MRCI		-76.315349			0.754			-1.660			1.753
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.060095	-76.347628	0.778	0.743	0.747	-1.674	-1.582	-1.601	1.757	1.643	1.669
3/3/1/0	-76.065097	-76.346952	0.766	0.730	0.742	-1.658	-1.572	-1.599	1.750	1.644	1.673
5/3/1/0	-76.082703	-76.342986	0.742	0.721	0.748	-1.596	-1.538	-1.598	1.703	1.626	1.676
6/4/2/0	-76.125316	-76.328034	0.726	0.721	0.742	-1.611	-1.581	-1.637	1.721	1.679	1.718
7/6/3/1	-76.160501	-76.321571	0.724	0.718	0.741	-1.636	-1.619	-1.635	1.741	1.717	1.729
9/7/4/2	-76.205718	-76.316937	0.741	0.734	0.746	-1.676	-1.656	-1.644	1.773	1.752	1.739
12/8/5/2	-76.228131	-76.315492	0.748	0.743	0.750	-1.672	-1.659	-1.652	1.762	1.750	1.744
13/10/6/3	-76.239832	-76.314980	0.743	0.741	0.751	-1.653	-1.644	-1.654	1.756	1.745	1.746
14/11/7/5	-76.251710	-76.314801	0.746	0.745	0.752	-1.657	-1.649	-1.655	1.754	1.747	1.747
16/13/8/5	-76.267792	-76.314722	0.749	0.748	0.754	-1.656	-1.654	-1.657	1.752	1.750	1.750
18/14/10/5	-76.284161	-76.314737	0.748	0.748	0.754	-1.658	-1.657	-1.658	1.750	1.749	1.751
20/15/11/6	-76.303686	-76.314919	0.751	0.752	0.754	-1.657	-1.657	-1.659	1.750	1.750	1.752
natürliche Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-76.323383			0.746			-1.650			1.747
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.107815	-76.388452	0.738	0.737	0.785	-1.636	-1.631	-1.705	1.737	1.729	1.790
3/3/1/0	-76.117449	-76.384388	0.737	0.738	0.781	-1.634	-1.629	-1.706	1.733	1.726	1.796
5/3/1/0	-76.156678	-76.369308	0.746	0.742	0.766	-1.638	-1.633	-1.696	1.747	1.738	1.774
6/4/2/0	-76.221242	-76.345258	0.748	0.747	0.757	-1.664	-1.658	-1.653	1.760	1.754	1.756
7/6/3/1	-76.272984	-76.331853	0.751	0.749	0.752	-1.660	-1.657	-1.654	1.756	1.753	1.750
8/6/4/1	-76.281583	-76.330361	0.748	0.746	0.748	-1.654	-1.651	-1.649	1.751	1.748	1.747
9/7/4/2	-76.291572	-76.328281	0.748	0.746	0.746	-1.653	-1.650	-1.648	1.749	1.746	1.746
10/7/4/2	-76.294550	-76.327853	0.748	0.747	0.746	-1.652	-1.650	-1.647	1.749	1.746	1.744
12/8/5/2	-76.304178	-76.326047	0.750	0.749	0.747	-1.655	-1.654	-1.650	1.751	1.750	1.747
13/10/6/3	-76.313268	-76.324776	0.750	0.749	0.746	-1.655	-1.654	-1.651	1.752	1.750	1.747
14/11/7/5	-76.318319	-76.324084	0.749	0.749	0.746	-1.655	-1.654	-1.651	1.753	1.752	1.748
16/13/8/5	-76.320834	-76.323737	0.748	0.748	0.746	-1.654	-1.653	-1.650	1.749	1.749	1.747
18/14/10/5	-76.322318	-76.323510	0.746	0.746	0.746	-1.652	-1.652	-1.650	1.750	1.749	1.747
20/15/11/6	-76.323105	-76.323423	0.746	0.746	0.746	-1.651	-1.651	-1.650	1.748	1.747	1.747
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.107815	-76.347109	0.738	0.713	0.740	-1.636	-1.618	-1.659	1.737	1.701	1.742
3/3/1/0	-76.117449	-76.348381	0.737	0.717	0.744	-1.634	-1.620	-1.667	1.733	1.697	1.747
5/3/1/0	-76.156678	-76.342827	0.746	0.740	0.751	-1.638	-1.630	-1.667	1.747	1.729	1.754
6/4/2/0	-76.221242	-76.332269	0.748	0.740	0.743	-1.664	-1.648	-1.645	1.760	1.739	1.739
7/6/3/1	-76.272984	-76.327627	0.751	0.747	0.747	-1.660	-1.653	-1.649	1.756	1.749	1.745
9/7/4/2	-76.291572	-76.326028	0.748	0.745	0.743	-1.653	-1.648	-1.645	1.749	1.744	1.742
12/8/5/2	-76.304178	-76.325290	0.750	0.749	0.746	-1.655	-1.653	-1.649	1.751	1.749	1.745
13/10/6/3	-76.313268	-76.324959	0.750	0.749	0.746	-1.655	-1.653	-1.650	1.752	1.749	1.746
14/11/7/5	-76.318319	-76.324084	0.749	0.749	0.746	-1.655	-1.654	-1.650	1.753	1.751	1.747
16/13/8/5	-76.320834	-76.323682	0.748	0.748	0.746	-1.654	-1.653	-1.650	1.749	1.749	1.746
18/14/10/5	-76.322318	-76.323486	0.746	0.746	0.745	-1.652	-1.652	-1.650	1.750	1.749	1.747
20/15/11/6	-76.323105	-76.323425	0.746	0.746	0.746	-1.651	-1.651	-1.650	1.748	1.747	1.747

Tabelle E.3.2.6: Dipol- und Quadrupolmomente von H_2O in der **aug-cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-76.060613			0.780			-1.796			1.899
SD-MRCI		-76.322533			0.737			-1.796			1.902
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.060645	-76.343663	0.780	0.721	0.729	-1.795	-1.588	-1.619	1.898	1.670	1.706
4/2/1/0	-76.060975	-76.343732	0.777	0.719	0.725	-1.789	-1.584	-1.607	1.899	1.671	1.713
6/4/2/1	-76.064277	-76.343420	0.765	0.714	0.726	-1.794	-1.603	-1.646	1.900	1.689	1.733
8/7/3/1	-76.085502	-76.337657	0.697	0.670	0.715	-1.763	-1.637	-1.678	1.884	1.745	1.780
10/7/4/2	-76.095906	-76.335065	0.681	0.659	0.709	-1.759	-1.648	-1.683	1.886	1.760	1.789
11/7/5/2	-76.100261	-76.334129	0.681	0.661	0.709	-1.743	-1.652	-1.692	1.841	1.745	1.792
13/9/6/3	-76.121713	-76.329677	0.691	0.688	0.714	-1.716	-1.660	-1.710	1.841	1.781	1.817
15/11/7/4	-76.152751	-76.326973	0.696	0.692	0.723	-1.800	-1.754	-1.758	1.915	1.862	1.858
17/13/8/5	-76.179254	-76.324524	0.688	0.689	0.725	-1.791	-1.760	-1.764	1.890	1.860	1.869
20/14/9/6	-76.214514	-76.322055	0.713	0.707	0.729	-1.801	-1.781	-1.774	1.898	1.879	1.880
22/16/11/6	-76.239909	-76.321509	0.724	0.720	0.732	-1.815	-1.802	-1.782	1.919	1.905	1.888
22/17/11/7	-76.245898	-76.321647	0.723	0.720	0.732	-1.816	-1.803	-1.784	1.918	1.905	1.890
23/18/12/8	-76.257604	-76.321483	0.723	0.721	0.733	-1.792	-1.786	-1.786	1.905	1.897	1.893
25/19/14/9	-76.261042	-76.321493	0.721	0.719	0.734	-1.787	-1.781	-1.787	1.899	1.892	1.893
26/23/14/10	-76.274724	-76.321585	0.726	0.726	0.735	-1.802	-1.797	-1.791	1.907	1.901	1.896
29/24/16/10	-76.289415	-76.321832	0.728	0.728	0.736	-1.797	-1.795	-1.793	1.902	1.899	1.898
31/25/18/11	-76.306391	-76.322000	0.732	0.733	0.737	-1.794	-1.792	-1.794	1.895	1.894	1.899
natürliche Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-76.332487			0.724			-1.788			1.897
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.110933	-76.404040	0.723	0.720	0.767	-1.766	-1.770	-1.846	1.883	1.882	1.938
4/2/1/0	-76.136465	-76.393244	0.727	0.723	0.755	-1.762	-1.763	-1.841	1.881	1.881	1.927
6/4/2/1	-76.246037	-76.352950	0.729	0.727	0.736	-1.800	-1.797	-1.785	1.905	1.901	1.896
8/7/3/1	-76.284915	-76.343137	0.731	0.729	0.728	-1.792	-1.790	-1.777	1.900	1.899	1.892
10/7/4/2	-76.300267	-76.339738	0.729	0.728	0.726	-1.787	-1.786	-1.779	1.897	1.895	1.890
11/7/5/2	-76.306661	-76.338272	0.731	0.730	0.726	-1.790	-1.788	-1.783	1.899	1.897	1.894
13/9/6/3	-76.318963	-76.335533	0.730	0.729	0.725	-1.789	-1.788	-1.784	1.899	1.897	1.893
15/11/7/4	-76.325044	-76.334189	0.729	0.728	0.725	-1.786	-1.785	-1.782	1.896	1.896	1.892
17/13/8/5	-76.328108	-76.333609	0.727	0.726	0.724	-1.784	-1.784	-1.783	1.896	1.895	1.894
20/14/9/6	-76.329846	-76.333184	0.726	0.725	0.724	-1.784	-1.784	-1.783	1.897	1.896	1.895
22/16/11/6	-76.330966	-76.332884	0.725	0.724	0.724	-1.786	-1.785	-1.785	1.897	1.897	1.896
22/17/11/7	-76.331346	-76.332811	0.725	0.725	0.724	-1.786	-1.786	-1.785	1.897	1.897	1.896
23/18/12/8	-76.331790	-76.332681	0.726	0.725	0.724	-1.789	-1.789	-1.788	1.898	1.898	1.897
25/19/14/9	-76.332222	-76.332593	0.725	0.725	0.724	-1.789	-1.788	-1.788	1.898	1.898	1.898
26/23/14/10	-76.332312	-76.332579	0.725	0.725	0.724	-1.788	-1.788	-1.788	1.898	1.898	1.897
29/24/16/10	-76.332451	-76.332502	0.724	0.724	0.724	-1.787	-1.787	-1.787	1.897	1.897	1.897
31/25/18/11	-76.332484	-76.332490	0.724	0.724	0.724	-1.788	-1.788	-1.788	1.897	1.897	1.898
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-76.110933	-76.350808	0.723	0.693	0.716	-1.766	-1.730	-1.770	1.883	1.851	1.882
4/2/1/0	-76.136465	-76.348225	0.727	0.709	0.723	-1.762	-1.725	-1.765	1.881	1.857	1.879
6/4/2/1	-76.246037	-76.337166	0.729	0.720	0.722	-1.800	-1.795	-1.788	1.905	1.895	1.895
8/7/3/1	-76.284915	-76.337074	0.731	0.726	0.722	-1.792	-1.791	-1.778	1.900	1.900	1.894
10/7/4/2	-76.300267	-76.335908	0.729	0.725	0.720	-1.787	-1.784	-1.777	1.897	1.894	1.891
11/7/5/2	-76.306661	-76.335434	0.731	0.728	0.722	-1.790	-1.786	-1.781	1.899	1.896	1.895
13/9/6/3	-76.318963	-76.334953	0.730	0.727	0.723	-1.789	-1.787	-1.784	1.899	1.896	1.893
15/11/7/4	-76.325044	-76.334406	0.729	0.728	0.723	-1.786	-1.784	-1.781	1.896	1.895	1.891
17/13/8/5	-76.328108	-76.333697	0.727	0.726	0.724	-1.784	-1.784	-1.783	1.896	1.895	1.894
20/14/9/6	-76.329846	-76.333291	0.726	0.725	0.723	-1.784	-1.784	-1.783	1.897	1.896	1.895
22/16/11/6	-76.330966	-76.332995	0.725	0.724	0.724	-1.786	-1.786	-1.785	1.897	1.897	1.896
22/17/11/7	-76.331346	-76.332917	0.725	0.725	0.724	-1.786	-1.786	-1.785	1.897	1.896	1.896
23/18/12/8	-76.331790	-76.332671	0.726	0.725	0.724	-1.789	-1.788	-1.787	1.898	1.898	1.897
25/19/14/9	-76.332222	-76.332618	0.725	0.725	0.724	-1.789	-1.788	-1.788	1.898	1.898	1.897
26/23/14/10	-76.332312	-76.332591	0.725	0.725	0.724	-1.788	-1.788	-1.788	1.898	1.898	1.897
29/24/16/10	-76.332451	-76.332503	0.724	0.724	0.724	-1.787	-1.787	-1.787	1.897	1.897	1.897
31/25/18/11	-76.332484	-76.332490	0.724	0.724	0.724	-1.788	-1.788	-1.788	1.897	1.897	1.898

Oktopolmomente und diamagnetische Suszeptibilität

Tabelle E.3.2.7: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von H_2O in der **cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			-1.712			-0.090			18.660
SD-MRCI			-1.560			-0.132			18.868
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.610	-1.450	-1.485	-0.147	-0.213	-0.200	18.864	19.238	19.165
3/3/1/0	-1.596	-1.431	-1.481	-0.155	-0.211	-0.193	18.881	19.204	19.136
5/3/1/0	-1.485	-1.410	-1.508	-0.156	-0.186	-0.164	18.975	19.121	19.038
5/4/2/0	-1.517	-1.465	-1.519	-0.140	-0.151	-0.142	18.983	19.029	18.944
6/4/2/1	-1.518	-1.469	-1.526	-0.138	-0.147	-0.142	19.007	19.024	18.923
7/4/3/1	-1.515	-1.484	-1.534	-0.148	-0.151	-0.140	19.017	19.020	18.905
7/6/3/1	-1.513	-1.503	-1.546	-0.149	-0.153	-0.139	19.002	19.002	18.896
8/6/4/1	-1.525	-1.521	-1.551	-0.141	-0.144	-0.136	18.959	18.961	18.885
natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			-1.548			-0.130			18.878
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.557	-1.530	-1.588	-0.137	-0.139	-0.124	18.824	18.901	18.840
3/3/1/0	-1.556	-1.529	-1.590	-0.137	-0.139	-0.123	18.828	18.902	18.842
5/3/1/0	-1.566	-1.544	-1.580	-0.128	-0.131	-0.124	18.838	18.896	18.844
5/4/2/0	-1.569	-1.556	-1.560	-0.125	-0.127	-0.130	18.879	18.901	18.863
6/4/2/1	-1.576	-1.568	-1.556	-0.127	-0.128	-0.131	18.864	18.877	18.867
7/4/3/1	-1.575	-1.572	-1.554	-0.128	-0.128	-0.130	18.854	18.861	18.870
7/6/3/1	-1.570	-1.567	-1.553	-0.128	-0.128	-0.130	18.858	18.864	18.873
8/6/4/1	-1.558	-1.556	-1.548	-0.130	-0.130	-0.133	18.875	18.876	18.881
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.557	-1.473	-1.518	-0.137	-0.168	-0.155	18.824	18.987	18.944
3/3/1/0	-1.556	-1.502	-1.546	-0.137	-0.159	-0.144	18.828	18.957	18.909
5/3/1/0	-1.566	-1.530	-1.558	-0.128	-0.131	-0.125	18.838	18.928	18.883
5/4/2/0	-1.569	-1.542	-1.540	-0.125	-0.130	-0.134	18.879	18.923	18.903
6/4/2/1	-1.576	-1.565	-1.552	-0.127	-0.128	-0.131	18.864	18.881	18.876
7/4/3/1	-1.575	-1.575	-1.558	-0.128	-0.126	-0.128	18.854	18.855	18.864
7/6/3/1	-1.570	-1.568	-1.555	-0.128	-0.127	-0.129	18.858	18.861	18.870
8/6/4/1	-1.558	-1.556	-1.548	-0.130	-0.130	-0.133	18.875	18.876	18.881

Tabelle E.3.2.8: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von H_2O in der **aug-cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
SCF			-1.914			-0.135			19.476
SD-MRCI			-1.819			-0.216			19.956
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.912	-1.599	-1.641	-0.138	-0.271	-0.268	19.482	21.043	20.788
4/2/1/0	-1.897	-1.607	-1.638	-0.150	-0.275	-0.269	19.530	21.042	20.841
5/4/2/0	-1.808	-1.593	-1.654	-0.160	-0.275	-0.247	19.956	21.023	20.831
7/4/3/1	-1.738	-1.612	-1.688	-0.298	-0.351	-0.305	20.243	20.983	20.716
8/7/3/1	-1.812	-1.668	-1.711	-0.332	-0.366	-0.291	20.386	20.793	20.456
10/7/4/2	-1.804	-1.690	-1.738	-0.322	-0.335	-0.269	20.429	20.695	20.338
12/8/5/2	-1.772	-1.741	-1.788	-0.236	-0.243	-0.235	20.256	20.308	20.081
13/9/6/3	-1.757	-1.731	-1.790	-0.238	-0.243	-0.231	20.251	20.291	20.068
15/11/6/3	-1.785	-1.780	-1.807	-0.233	-0.237	-0.220	20.140	20.168	20.007
natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			-1.799			-0.224			20.033
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.822	-1.797	-1.831	-0.212	-0.219	-0.206	19.851	19.936	19.889
4/2/1/0	-1.824	-1.809	-1.834	-0.206	-0.207	-0.201	19.869	19.957	19.901
5/4/2/0	-1.820	-1.801	-1.809	-0.214	-0.227	-0.223	19.934	20.020	19.967
7/4/3/1	-1.832	-1.825	-1.805	-0.212	-0.217	-0.218	19.925	19.959	19.967
8/7/3/1	-1.823	-1.815	-1.807	-0.215	-0.219	-0.222	19.947	19.973	19.983
10/7/4/2	-1.813	-1.806	-1.798	-0.216	-0.218	-0.222	19.967	19.982	19.997
12/8/5/2	-1.802	-1.800	-1.798	-0.226	-0.225	-0.226	20.002	20.011	20.023
13/9/6/3	-1.801	-1.801	-1.800	-0.228	-0.226	-0.227	20.021	20.025	20.029
15/11/6/3	-1.796	-1.798	-1.798	-0.227	-0.225	-0.225	20.023	20.026	20.029
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.822	-1.715	-1.736	-0.212	-0.240	-0.238	19.851	20.374	20.324
4/2/1/0	-1.824	-1.767	-1.780	-0.206	-0.166	-0.172	19.869	20.279	20.247
5/4/2/0	-1.820	-1.758	-1.765	-0.214	-0.242	-0.247	19.934	20.166	20.183
7/4/3/1	-1.832	-1.815	-1.793	-0.212	-0.220	-0.222	19.925	20.004	20.019
8/7/3/1	-1.823	-1.810	-1.800	-0.215	-0.221	-0.226	19.947	19.999	20.017
10/7/4/2	-1.813	-1.808	-1.800	-0.216	-0.215	-0.220	19.967	19.992	20.012
12/8/5/2	-1.802	-1.799	-1.797	-0.226	-0.226	-0.228	20.002	20.012	20.026
13/9/6/3	-1.801	-1.801	-1.800	-0.228	-0.226	-0.227	20.021	20.025	20.029
15/11/6/3	-1.796	-1.798	-1.798	-0.227	-0.225	-0.225	20.023	20.026	20.029

Tabelle E.3.2.9: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von H_2O in der **sadlej-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			-1.940			-0.139			19.446
SD-MRCI			-1.839			-0.216			19.967
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.938	-1.380	-1.458	-0.142	-0.284	-0.282	19.453	21.359	21.063
4/2/1/0	-1.933	-1.386	-1.468	-0.146	-0.284	-0.270	19.481	21.360	21.122
5/4/2/0	-1.853	-1.393	-1.481	-0.157	-0.290	-0.260	19.807	21.329	21.165
7/4/3/1	-1.812	-1.416	-1.501	-0.280	-0.352	-0.323	19.983	21.317	21.120
9/6/3/1	-1.780	-1.514	-1.592	-0.340	-0.402	-0.335	20.294	21.122	20.801
10/7/4/2	-1.769	-1.537	-1.616	-0.275	-0.318	-0.292	20.400	20.982	20.636
11/8/5/3	-1.735	-1.648	-1.736	-0.263	-0.289	-0.270	20.411	20.664	20.344
13/9/6/3	-1.730	-1.674	-1.764	-0.244	-0.261	-0.250	20.342	20.492	20.218
15/11/6/3	-1.796	-1.782	-1.817	-0.237	-0.245	-0.228	20.185	20.255	20.061
16/11/7/4	-1.829	-1.825	-1.829	-0.225	-0.228	-0.221	20.048	20.064	19.999
natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			-1.819			-0.226			20.038
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.842	-1.822	-1.854	-0.212	-0.225	-0.214	19.837	19.917	19.882
4/2/1/0	-1.847	-1.828	-1.854	-0.204	-0.210	-0.206	19.860	19.938	19.897
5/4/2/0	-1.843	-1.814	-1.829	-0.213	-0.231	-0.226	19.935	20.043	19.984
7/4/3/1	-1.853	-1.844	-1.832	-0.211	-0.219	-0.222	19.913	19.958	19.974
9/6/3/1	-1.838	-1.823	-1.814	-0.215	-0.223	-0.228	19.947	19.981	20.000
10/7/4/2	-1.829	-1.822	-1.818	-0.217	-0.220	-0.223	19.975	19.997	20.009
11/8/5/3	-1.817	-1.817	-1.816	-0.230	-0.227	-0.228	20.016	20.025	20.033
13/9/6/3	-1.818	-1.819	-1.819	-0.229	-0.227	-0.228	20.029	20.032	20.036
15/11/6/3	-1.815	-1.817	-1.818	-0.229	-0.227	-0.227	20.031	20.033	20.036
16/11/7/4	-1.820	-1.820	-1.819	-0.226	-0.226	-0.226	20.036	20.036	20.038
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.842	-1.697	-1.717	-0.212	-0.235	-0.239	19.837	20.521	20.465
4/2/1/0	-1.847	-1.762	-1.776	-0.204	-0.196	-0.203	19.860	20.378	20.346
5/4/2/0	-1.843	-1.781	-1.793	-0.213	-0.256	-0.256	19.935	20.209	20.199
7/4/3/1	-1.853	-1.831	-1.820	-0.211	-0.224	-0.228	19.913	20.005	20.026
9/6/3/1	-1.838	-1.814	-1.802	-0.215	-0.225	-0.232	19.947	20.005	20.030
10/7/4/2	-1.829	-1.822	-1.819	-0.217	-0.216	-0.218	19.975	20.005	20.020
11/8/5/3	-1.817	-1.819	-1.819	-0.230	-0.226	-0.227	20.016	20.027	20.036
13/9/6/3	-1.818	-1.819	-1.820	-0.229	-0.227	-0.228	20.029	20.032	20.036
15/11/6/3	-1.815	-1.817	-1.817	-0.229	-0.227	-0.227	20.031	20.033	20.037
16/11/7/4	-1.820	-1.820	-1.819	-0.226	-0.226	-0.226	20.036	20.037	20.038

Tabelle E.3.2.10: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von H_2O in der **cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			-1.864			-0.127			19.010
SD-MRCI			-1.774			-0.179			19.217
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.803	-1.525	-1.585	-0.169	-0.262	-0.245	19.141	19.923	19.759
3/3/1/0	-1.780	-1.492	-1.572	-0.180	-0.268	-0.245	19.176	19.902	19.739
5/3/1/0	-1.625	-1.463	-1.609	-0.201	-0.257	-0.221	19.369	19.834	19.651
6/4/2/0	-1.672	-1.575	-1.686	-0.188	-0.222	-0.208	19.559	19.704	19.456
7/6/3/1	-1.683	-1.644	-1.713	-0.205	-0.220	-0.208	19.601	19.650	19.357
9/7/4/2	-1.757	-1.729	-1.743	-0.188	-0.198	-0.192	19.511	19.524	19.281
12/8/5/2	-1.759	-1.738	-1.749	-0.173	-0.182	-0.185	19.467	19.465	19.253
13/10/6/3	-1.751	-1.740	-1.752	-0.172	-0.179	-0.184	19.437	19.433	19.250
14/11/7/5	-1.752	-1.745	-1.762	-0.173	-0.177	-0.181	19.404	19.397	19.243
16/13/8/5	-1.757	-1.751	-1.768	-0.173	-0.176	-0.180	19.361	19.357	19.234
18/14/10/5	-1.760	-1.757	-1.770	-0.176	-0.177	-0.179	19.318	19.315	19.228
20/15/11/6	-1.769	-1.768	-1.773	-0.177	-0.178	-0.179	19.255	19.254	19.221
natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			-1.754			-0.180			19.245
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.751	-1.715	-1.809	-0.188	-0.191	-0.155	19.208	19.344	19.201
3/3/1/0	-1.752	-1.716	-1.805	-0.188	-0.190	-0.155	19.215	19.344	19.188
5/3/1/0	-1.766	-1.740	-1.794	-0.177	-0.182	-0.169	19.232	19.334	19.172
6/4/2/0	-1.764	-1.755	-1.778	-0.181	-0.183	-0.175	19.278	19.320	19.184
7/6/3/1	-1.773	-1.765	-1.765	-0.180	-0.181	-0.178	19.264	19.281	19.194
8/6/4/1	-1.762	-1.754	-1.759	-0.183	-0.184	-0.183	19.268	19.282	19.213
9/7/4/2	-1.759	-1.752	-1.754	-0.184	-0.185	-0.185	19.265	19.276	19.222
10/7/4/2	-1.760	-1.753	-1.753	-0.183	-0.184	-0.185	19.264	19.273	19.225
12/8/5/2	-1.762	-1.757	-1.755	-0.180	-0.181	-0.184	19.260	19.265	19.232
13/10/6/3	-1.766	-1.762	-1.756	-0.181	-0.181	-0.183	19.247	19.250	19.237
14/11/7/5	-1.765	-1.762	-1.757	-0.181	-0.181	-0.182	19.241	19.243	19.239
16/13/8/5	-1.761	-1.759	-1.755	-0.181	-0.181	-0.182	19.241	19.242	19.242
18/14/10/5	-1.762	-1.760	-1.756	-0.182	-0.181	-0.182	19.243	19.243	19.244
20/15/11/6	-1.755	-1.755	-1.754	-0.180	-0.180	-0.180	19.244	19.244	19.244
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.751	-1.628	-1.695	-0.188	-0.229	-0.202	19.208	19.547	19.441
3/3/1/0	-1.752	-1.642	-1.709	-0.188	-0.223	-0.197	19.215	19.523	19.409
5/3/1/0	-1.766	-1.714	-1.753	-0.177	-0.175	-0.172	19.232	19.418	19.313
6/4/2/0	-1.764	-1.718	-1.733	-0.181	-0.193	-0.191	19.278	19.378	19.305
7/6/3/1	-1.773	-1.757	-1.754	-0.180	-0.182	-0.181	19.264	19.293	19.229
9/7/4/2	-1.759	-1.748	-1.747	-0.184	-0.186	-0.188	19.265	19.280	19.237
12/8/5/2	-1.762	-1.755	-1.751	-0.180	-0.181	-0.184	19.260	19.266	19.238
13/10/6/3	-1.766	-1.761	-1.754	-0.181	-0.181	-0.183	19.247	19.251	19.239
14/11/7/5	-1.765	-1.762	-1.755	-0.181	-0.180	-0.182	19.241	19.244	19.240
16/13/8/5	-1.761	-1.759	-1.755	-0.181	-0.181	-0.181	19.241	19.242	19.242
18/14/10/5	-1.762	-1.760	-1.757	-0.182	-0.181	-0.182	19.243	19.243	19.244
20/15/11/6	-1.755	-1.755	-1.754	-0.180	-0.180	-0.180	19.244	19.244	19.244

Tabelle E.3.2.11: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von H_2O in der **aug-cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			-1.942			-0.191			19.414
SD-MRCI			-1.886			-0.265			19.741
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.941	-1.208	-1.334	-0.193	-0.406	-0.379	19.418	21.532	21.147
4/2/1/0	-1.932	-1.214	-1.336	-0.201	-0.410	-0.383	19.448	21.531	21.176
6/4/2/1	-1.890	-1.235	-1.379	-0.208	-0.414	-0.374	19.699	21.502	21.186
8/7/3/1	-1.795	-1.379	-1.496	-0.390	-0.481	-0.386	20.202	21.260	20.789
10/7/4/2	-1.800	-1.413	-1.526	-0.419	-0.486	-0.376	20.300	21.194	20.684
11/7/5/2	-1.734	-1.413	-1.535	-0.382	-0.465	-0.379	20.340	21.146	20.634
13/9/6/3	-1.674	-1.465	-1.608	-0.304	-0.376	-0.355	20.447	20.942	20.421
15/11/7/4	-1.785	-1.660	-1.752	-0.317	-0.361	-0.323	20.363	20.657	20.176
17/13/8/5	-1.774	-1.703	-1.787	-0.326	-0.352	-0.306	20.302	20.476	20.037
20/14/9/6	-1.841	-1.780	-1.822	-0.303	-0.321	-0.291	20.176	20.267	19.915
22/16/11/6	-1.859	-1.824	-1.846	-0.285	-0.295	-0.279	20.084	20.128	19.845
22/17/11/7	-1.862	-1.831	-1.850	-0.285	-0.293	-0.277	20.060	20.096	19.831
23/18/12/8	-1.858	-1.839	-1.862	-0.277	-0.284	-0.274	20.005	20.027	19.810
25/19/14/9	-1.852	-1.835	-1.863	-0.277	-0.283	-0.273	19.995	20.015	19.805
26/23/14/10	-1.863	-1.850	-1.870	-0.272	-0.276	-0.270	19.936	19.949	19.785
29/24/16/10	-1.867	-1.859	-1.876	-0.270	-0.272	-0.268	19.877	19.887	19.769
31/25/18/11	-1.874	-1.869	-1.880	-0.266	-0.268	-0.266	19.808	19.812	19.755

natürliche Orbitale	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			-1.861			-0.281			19.816
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.865	-1.833	-1.912	-0.268	-0.279	-0.247	19.712	19.859	19.722
4/2/1/0	-1.872	-1.846	-1.898	-0.260	-0.270	-0.259	19.731	19.861	19.701
6/4/2/1	-1.874	-1.866	-1.881	-0.274	-0.278	-0.264	19.789	19.838	19.686
8/7/3/1	-1.877	-1.871	-1.874	-0.268	-0.273	-0.271	19.784	19.813	19.721
10/7/4/2	-1.872	-1.865	-1.864	-0.273	-0.277	-0.276	19.780	19.804	19.743
11/7/5/2	-1.870	-1.863	-1.866	-0.269	-0.273	-0.275	19.778	19.799	19.752
13/9/6/3	-1.878	-1.873	-1.865	-0.272	-0.274	-0.277	19.769	19.784	19.768
15/11/7/4	-1.873	-1.870	-1.865	-0.270	-0.272	-0.276	19.772	19.783	19.784
17/13/8/5	-1.871	-1.868	-1.865	-0.274	-0.277	-0.278	19.782	19.790	19.792
20/14/9/6	-1.868	-1.866	-1.862	-0.276	-0.278	-0.280	19.788	19.794	19.798
22/16/11/6	-1.864	-1.863	-1.860	-0.282	-0.282	-0.283	19.795	19.798	19.803
22/17/11/7	-1.864	-1.863	-1.860	-0.281	-0.281	-0.283	19.795	19.799	19.804
23/18/12/8	-1.864	-1.864	-1.862	-0.278	-0.279	-0.280	19.804	19.806	19.811
25/19/14/9	-1.862	-1.862	-1.861	-0.280	-0.280	-0.281	19.806	19.808	19.812
26/23/14/10	-1.861	-1.861	-1.861	-0.280	-0.281	-0.281	19.808	19.810	19.813
29/24/16/10	-1.862	-1.863	-1.862	-0.281	-0.282	-0.282	19.812	19.813	19.815
31/25/18/11	-1.861	-1.861	-1.861	-0.280	-0.280	-0.280	19.816	19.816	19.817

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/1/0	-1.865	-1.719	-1.770	-0.268	-0.320	-0.304	19.712	20.588	20.431
4/2/1/0	-1.872	-1.793	-1.814	-0.260	-0.255	-0.259	19.731	20.443	20.306
6/4/2/1	-1.874	-1.828	-1.836	-0.274	-0.292	-0.282	19.789	19.993	19.914
8/7/3/1	-1.877	-1.861	-1.860	-0.268	-0.275	-0.280	19.784	19.879	19.826
10/7/4/2	-1.872	-1.854	-1.847	-0.273	-0.283	-0.293	19.780	19.838	19.815
11/7/5/2	-1.870	-1.853	-1.851	-0.269	-0.280	-0.290	19.778	19.827	19.812
13/9/6/3	-1.878	-1.866	-1.854	-0.272	-0.278	-0.285	19.769	19.801	19.803
15/11/7/ 4	-1.873	-1.864	-1.855	-0.270	-0.275	-0.282	19.772	19.793	19.802
17/13/8/ 5	-1.871	-1.866	-1.858	-0.274	-0.278	-0.282	19.782	19.795	19.803
20/14/9/6	-1.868	-1.865	-1.858	-0.276	-0.278	-0.281	19.788	19.797	19.805
22/16/11/6	-1.864	-1.863	-1.859	-0.282	-0.282	-0.282	19.795	19.801	19.808
22/17/11/7	-1.864	-1.863	-1.859	-0.281	-0.281	-0.282	19.795	19.801	19.809
23/18/12/8	-1.864	-1.864	-1.862	-0.278	-0.279	-0.280	19.804	19.807	19.812
25/19/14/9	-1.862	-1.862	-1.861	-0.280	-0.280	-0.280	19.806	19.808	19.813
26/23/14/10	-1.861	-1.860	-1.860	-0.280	-0.281	-0.281	19.808	19.810	19.814
29/24/16/10	-1.862	-1.862	-1.862	-0.281	-0.281	-0.281	19.812	19.813	19.816
31/25/18/11	-1.861	-1.861	-1.862	-0.280	-0.280	-0.280	19.816	19.816	19.817

E.3.3 Kohlenmonoxid

Abfolge der Hartree-Fock-Orbitale

Tabelle E.3.3.1: Hartree-Fock-Orbitalenergien von *CO* (Angaben in Hartree)

cc-pVDZ C[3s2p1d] O[3s2p1d]		aug-cc-pVDZ C[4s3p2d] O[4s3p2d]		sadlej-pVDZ C[5s3p2d] O[5s3p2d]		cc-pVTZ C[4s3p2d1f] O[4s3p2d1f]		aug-cc-pVTZ C[5s4p3d2f] O[5s4p3d2f]			
A	-20.669	A	-20.678	A	-20.672	A	-20.666	A	-20.668	A, D	6.749
A	-11.367	A	-11.374	A	-11.372	A	-11.360	A	-11.362	A, D	7.027
A	-1.523	A	-1.530	A	-1.526	A	-1.521	A	-1.523	B, C	7.107
A	-0.802	A	-0.808	A	-0.807	A	-0.804	A	-0.805	A	7.214
B, C	-0.634	B, C	-0.641	B, C	-0.642	B, C	-0.639	B, C	-0.641	B, C	7.427
A	-0.549	A	-0.555	A	-0.555	A	-0.554	A	-0.555	A	7.610
B, C	0.155	B, C	0.079	B, C	0.074	B, C	0.139	B, C	0.070	A	12.542
A	0.383	A	0.081	A	0.083	A	0.277	A	0.069	A	15.299
B, C	0.672	A	0.106	A	0.091	A	0.438	A	0.088		
A	0.727	B, C	0.171	B, C	0.141	B, C	0.453	B, C	0.154		
A	1.018	A	0.225	A	0.173	A	0.720	A	0.185		
A	1.062	B, C	0.248	A, D	0.195	B, C	0.817	B, C	0.198		
B, C	1.224	A	0.335	B, C	0.219	A, D	0.818	A	0.269		
A, D	1.344	A, D	0.434	B, C	0.280	A	0.832	A, D	0.296		
B, C	1.558	A	0.523	A	0.288	B, C	1.066	A	0.393		
A	1.939	B, C	0.603	A	0.378	A	1.353	B, C	0.414		
A	2.343	A	0.698	A	0.478	A	1.593	A	0.500		
A, D	2.937	B, C	0.746	A, D	0.571	A, D	1.774	B, C	0.508		
B, C	3.426	A	0.943	A	0.668	B, C	2.192	A	0.670		
A	3.872	A, D	1.054	B, C	0.675	A	2.211	A, D	0.725		
		A	1.059	B, C	0.745	B, C	2.299	A	0.791		
		B, C	1.207	A	0.983	A	2.789	B, C	0.842		
		A	1.426	B, C	1.096	B, C	2.914	A	1.008		
		A, D	1.653	A	1.139	A, D	3.127	A, D	1.048		
		B, C	1.673	A, D	1.281	A, D	3.251	B, C	1.072		
		B, C	1.967	A	1.290	B, C	3.302	B, C	1.088		
		A	2.141	B, C	1.664	A	3.443	B, C	1.220		
		A	2.236	A	1.933	B, C	3.622	A	1.254		
		A	2.992	A	2.324	A	3.749	A, D	1.276		
		A, D	3.550	A, D	2.555	B, C	4.506	A	1.381		
		B, C	3.671	B, C	2.985	A	4.900	B, C	1.490		
		A	4.039	A	3.523	B, C	5.519	A	1.538		
				A	22.267	A, D	5.929	B, C	2.143		
				A	43.829	A	6.613	A, D	2.179		
						B, C	6.727	B, C	2.323		
						A, D	6.746	A	2.361		
						B, C	7.227	A	2.438		
						A	7.255	B, C	2.575		
						A	7.525	A, D	2.583		
						A	12.907	A	2.674		
								B, C	2.964		
								A, D	3.396		
								B, C	3.420		
								A	3.486		
								B, C	3.624		
								A, D	3.745		
								B, C	3.988		
								A	4.027		
								A	4.379		
								B, C	5.233		
								A	5.344		
								B, C	6.467		

Dipol- und Quadrupolmomente

Tabelle E.3.3.2: Dipol- und Quadrupolmomente von CO in der **cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-112.749292			-0.092			0.780
SD-MRCI		-113.040969			0.085			0.757
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.805810	-113.069066	0.062	0.078	0.094	0.718	0.775	0.748
4/3/3/0	-112.820548	-113.067395	0.069	0.080	0.092	0.735	0.790	0.773
6/3/3/0	-112.852723	-113.062684	0.111	0.127	0.098	0.772	0.811	0.775
7/4/4/0	-112.915367	-113.048416	0.104	0.090	0.097	0.767	0.817	0.777
8/4/4/1	-112.928257	-113.047883	0.125	0.101	0.092	0.741	0.797	0.774
8/5/5/1	-112.956358	-113.045433	0.116	0.100	0.086	0.776	0.786	0.762
10/5/5/2	-112.998477	-113.041956	0.107	0.100	0.082	0.757	0.763	0.761
natürliche Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-113.047417			0.087			0.762
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.875188	-113.071073	0.121	0.142	0.093	0.768	0.784	0.766
4/3/3/0	-112.900931	-113.066752	0.064	0.098	0.087	0.747	0.756	0.756
6/3/3/0	-112.940028	-113.062819	0.062	0.087	0.080	0.767	0.771	0.756
7/4/4/0	-112.978306	-113.055181	0.059	0.073	0.081	0.760	0.766	0.769
8/4/4/1	-113.006989	-113.050272	0.061	0.068	0.090	0.755	0.759	0.765
8/5/5/1	-113.017892	-113.048306	0.078	0.081	0.091	0.760	0.766	0.767
10/5/5/2	-113.038263	-113.047686	0.088	0.089	0.091	0.755	0.760	0.763
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.875188	-113.060383	0.121	0.164	0.137	0.768	0.788	0.772
4/3/3/0	-112.900931	-113.057070	0.064	0.117	0.131	0.747	0.755	0.754
6/3/3/0	-112.940028	-113.054963	0.062	0.095	0.109	0.767	0.765	0.750
7/4/4/0	-112.978306	-113.050812	0.059	0.069	0.088	0.760	0.765	0.766
8/4/4/1	-113.006989	-113.048196	0.061	0.066	0.087	0.755	0.760	0.765
8/5/5/1	-113.017892	-113.047858	0.078	0.080	0.091	0.760	0.766	0.767
10/5/5/2	-113.038263	-113.047344	0.088	0.089	0.091	0.755	0.760	0.763

Tabelle E.3.3.3: Dipol- und Quadrupolmomente von CO in der **aug-cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-112.754701			-0.102			0.791
SD-MRCI		-113.043545			0.037			0.775
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.757583	-113.077954	-0.079	-0.010	-0.010	0.776	0.762	0.764
5/2/2/0	-112.757782	-113.077993	-0.075	-0.007	-0.008	0.783	0.766	0.766
6/4/4/0	-112.809471	-113.074476	0.083	0.057	0.093	0.791	0.824	0.836
9/4/4/1	-112.823363	-113.072575	0.089	0.061	0.069	0.753	0.819	0.805
10/6/6/1	-112.849541	-113.062058	0.106	0.080	0.036	0.756	0.798	0.776
13/6/6/2	-112.891463	-113.055814	0.101	0.096	0.038	0.744	0.781	0.769
15/7/7/3	-112.930951	-113.050820	0.098	0.074	0.034	0.761	0.788	0.763
15/9/9/3	-112.970163	-113.045856	0.069	0.058	0.038	0.791	0.794	0.775
19/9/9/4	-113.015856	-113.043470	0.051	0.047	0.037	0.780	0.782	0.777
natürliche Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-113.064329			0.055			0.773
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.881611	-113.096692	0.083	0.118	0.075	0.787	0.804	0.784
5/2/2/0	-112.901115	-113.092542	0.080	0.104	0.069	0.792	0.798	0.776
6/4/4/0	-112.968712	-113.080984	0.041	0.055	0.052	0.789	0.783	0.779
9/4/4/1	-113.024270	-113.068169	0.030	0.039	0.057	0.774	0.771	0.776
10/6/6/1	-113.045059	-113.065576	0.057	0.059	0.058	0.778	0.778	0.775
13/6/6/2	-113.057644	-113.064568	0.056	0.057	0.056	0.769	0.771	0.771
15/7/7/3	-113.061495	-113.064255	0.050	0.051	0.054	0.771	0.771	0.772
15/9/9/3	-113.063444	-113.064268	0.052	0.052	0.053	0.773	0.772	0.772
19/9/9/4	-113.064215	-113.064346	0.055	0.055	0.055	0.772	0.772	0.772
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.881611	-113.071778	0.083	0.106	0.095	0.787	0.816	0.793
5/2/2/0	-112.901115	-113.072083	0.080	0.095	0.087	0.792	0.809	0.787
6/4/4/0	-112.968712	-113.070711	0.041	0.049	0.061	0.789	0.782	0.774
9/4/4/1	-113.024270	-113.069205	0.030	0.036	0.059	0.774	0.773	0.778
10/6/6/1	-113.045059	-113.066384	0.057	0.059	0.060	0.778	0.782	0.779
13/6/6/2	-113.057644	-113.064550	0.056	0.057	0.057	0.769	0.772	0.773
15/7/7/3	-113.061495	-113.064352	0.050	0.051	0.054	0.771	0.771	0.772
15/9/9/3	-113.063444	-113.064281	0.052	0.052	0.054	0.773	0.772	0.772
19/9/9/4	-113.064215	-113.064346	0.055	0.055	0.055	0.772	0.772	0.772

Tabelle E.3.3.4: Dipol- und Quadrupolmomente von CO in der **sadlej-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-112.770028			-0.101			0.753
SD-MRCI		-113.055308			0.041			0.744
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.771634	-113.088014	-0.089	0.019	0.006	0.741	0.803	0.784
5/2/2/0	-112.771750	-113.088035	-0.087	0.020	0.005	0.743	0.804	0.782
7/3/3/1	-112.790046	-113.086331	0.001	0.052	0.079	0.787	0.815	0.807
8/5/5/1	-112.824205	-113.089787	0.080	0.063	0.120	0.724	0.780	0.774
12/5/5/2	-112.843679	-113.085829	0.073	0.072	0.093	0.707	0.766	0.732
13/7/7/2	-112.874313	-113.073004	0.099	0.098	0.056	0.752	0.794	0.748
15/8/8/3	-112.940115	-113.062585	0.110	0.097	0.052	0.754	0.777	0.742
17/9/9/3	-112.988498	-113.058860	0.090	0.077	0.043	0.750	0.759	0.745
19/10/10/4	-113.044773	-113.055309	0.046	0.046	0.042	0.745	0.746	0.744
natürliche Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-113.076653			0.056			0.738
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.896358	-113.103874	0.082	0.110	0.080	0.758	0.769	0.750
5/2/2/0	-112.915821	-113.100067	0.079	0.096	0.074	0.763	0.765	0.745
7/3/3/1	-112.982509	-113.090079	0.055	0.073	0.061	0.757	0.746	0.740
8/5/5/1	-113.045048	-113.077503	0.047	0.050	0.063	0.750	0.748	0.746
12/5/5/2	-113.070576	-113.076704	0.055	0.057	0.059	0.742	0.740	0.739
13/7/7/2	-113.073847	-113.076720	0.057	0.057	0.057	0.737	0.738	0.738
15/8/8/3	-113.075724	-113.076771	0.054	0.054	0.055	0.738	0.738	0.738
17/9/9/3	-113.076323	-113.076788	0.055	0.055	0.055	0.739	0.739	0.738
19/10/10/4	-113.076507	-113.076756	0.055	0.055	0.055	0.738	0.738	0.737
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.896358	-113.085687	0.082	0.104	0.099	0.758	0.780	0.756
5/2/2/0	-112.915821	-113.086473	0.079	0.097	0.093	0.763	0.775	0.753
7/3/3/1	-112.982509	-113.083473	0.055	0.075	0.077	0.757	0.742	0.735
8/5/5/1	-113.045048	-113.079839	0.047	0.050	0.065	0.750	0.745	0.741
12/5/5/2	-113.070576	-113.076584	0.055	0.057	0.060	0.742	0.740	0.738
13/7/7/2	-113.073847	-113.076509	0.057	0.057	0.057	0.737	0.738	0.738
15/8/8/3	-113.075724	-113.076651	0.054	0.055	0.056	0.738	0.738	0.739
17/9/9/3	-113.076323	-113.076683	0.055	0.055	0.055	0.739	0.738	0.738
19/10/10/4	-113.076507	-113.076709	0.055	0.055	0.056	0.738	0.738	0.738

Tabelle E.3.3.5: Dipol- und Quadrupolmomente von CO in der **cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-112.780355			-0.097			0.764
SD-MRCI		-113.131435			0.062			0.727
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.825189	-113.160037	0.048	0.089	0.095	0.699	0.766	0.743
5/2/2/0	-112.830182	-113.159456	0.075	0.109	0.087	0.739	0.794	0.737
6/3/3/0	-112.859363	-113.154922	0.090	0.112	0.090	0.757	0.810	0.769
8/4/4/1	-112.921519	-113.142172	0.103	0.094	0.088	0.714	0.786	0.744
11/5/5/2	-112.994059	-113.132323	0.077	0.080	0.072	0.736	0.750	0.732
12/7/7/2	-113.023947	-113.131027	0.066	0.075	0.065	0.732	0.737	0.731
14/8/8/3	-113.034302	-113.130923	0.072	0.078	0.064	0.728	0.732	0.731
16/9/9/4	-113.049836	-113.130837	0.084	0.084	0.064	0.731	0.735	0.733
17/11/11/4	-113.077706	-113.130473	0.075	0.073	0.061	0.736	0.738	0.730
19/12/12/5	-113.091599	-113.130546	0.068	0.068	0.061	0.732	0.732	0.729
21/13/13/6	-113.115760	-113.130835	0.062	0.062	0.062	0.730	0.730	0.727
natürliche Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-113.141621			0.069			0.735
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.905340	-113.194709	0.114	0.136	0.049	0.739	0.765	0.745
5/2/2/0	-112.925619	-113.188647	0.106	0.123	0.053	0.737	0.753	0.734
5/3/3/0	-112.957587	-113.182607	0.062	0.088	0.050	0.722	0.726	0.731
6/3/3/0	-112.971892	-113.180329	0.070	0.095	0.046	0.732	0.739	0.731
6/4/4/0	-112.997992	-113.170627	0.042	0.062	0.056	0.723	0.730	0.734
8/4/4/1	-113.050484	-113.155960	0.040	0.054	0.067	0.719	0.725	0.734
8/5/5/1	-113.062294	-113.153189	0.058	0.067	0.069	0.722	0.730	0.737
11/5/5/2	-113.089443	-113.148582	0.071	0.075	0.070	0.717	0.723	0.732
11/6/6/2	-113.097089	-113.146898	0.073	0.076	0.070	0.726	0.728	0.731
12/6/6/2	-113.099646	-113.146320	0.072	0.075	0.069	0.726	0.729	0.732
12/7/7/2	-113.104858	-113.145476	0.072	0.074	0.068	0.728	0.731	0.731
13/7/7/2	-113.107518	-113.145138	0.072	0.074	0.068	0.728	0.730	0.730
13/8/8/2	-113.111530	-113.144497	0.068	0.070	0.068	0.727	0.729	0.731
14/8/8/3	-113.116922	-113.143747	0.066	0.067	0.067	0.729	0.731	0.731
15/8/8/4	-113.120646	-113.143053	0.065	0.066	0.068	0.732	0.732	0.733
15/9/9/4	-113.125566	-113.142733	0.061	0.061	0.068	0.731	0.732	0.732
16/9/9/4	-113.127513	-113.142559	0.059	0.060	0.068	0.731	0.732	0.732
16/10/10/4	-113.129192	-113.142440	0.058	0.059	0.068	0.730	0.731	0.732
17/11/11/4	-113.132659	-113.142243	0.061	0.062	0.068	0.732	0.733	0.733
19/12/12/5	-113.137318	-113.142115	0.066	0.066	0.069	0.729	0.730	0.733
21/13/13/6	-113.140398	-113.141902	0.068	0.068	0.069	0.731	0.731	0.733
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale								
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.905340	-113.154905	0.114	0.166	0.124	0.739	0.793	0.767
5/2/2/0	-112.925619	-113.152614	0.106	0.136	0.104	0.737	0.761	0.746
5/3/3/0	-112.957587	-113.151047	0.062	0.096	0.095	0.722	0.724	0.724
6/3/3/0	-112.971892	-113.151409	0.070	0.110	0.097	0.732	0.740	0.729
6/4/4/0	-112.997992	-113.149729	0.042	0.064	0.077	0.723	0.725	0.728
8/4/4/1	-113.050484	-113.143518	0.040	0.050	0.072	0.719	0.725	0.736
8/5/5/1	-113.062294	-113.144275	0.058	0.064	0.072	0.722	0.731	0.740
11/5/5/2	-113.089444	-113.145337	0.071	0.075	0.075	0.717	0.725	0.735
11/6/6/2	-113.097089	-113.144426	0.073	0.076	0.073	0.726	0.729	0.733
12/6/6/2	-113.099646	-113.144481	0.072	0.075	0.072	0.726	0.729	0.733
12/7/7/2	-113.104858	-113.143477	0.072	0.075	0.072	0.728	0.731	0.732
13/7/7/2	-113.107518	-113.143414	0.072	0.075	0.072	0.728	0.731	0.732
13/8/8/2	-113.111530	-113.143379	0.068	0.070	0.070	0.727	0.730	0.732
14/8/8/3	-113.116922	-113.142923	0.066	0.067	0.068	0.729	0.731	0.732
15/8/8/4	-113.120646	-113.142460	0.065	0.066	0.068	0.732	0.733	0.732
15/9/9/4	-113.125566	-113.142239	0.061	0.061	0.068	0.731	0.732	0.732
16/9/9/4	-113.127513	-113.141992	0.059	0.059	0.068	0.731	0.732	0.732
17/11/11/4	-113.132659	-113.141936	0.061	0.061	0.068	0.732	0.733	0.732
19/12/12/5	-113.137318	-113.141982	0.066	0.066	0.068	0.729	0.730	0.733
21/13/13/6	-113.140398	-113.141792	0.068	0.068	0.069	0.731	0.731	0.733

Tabelle E.3.3.6: Dipol- und Quadrupolmomente von CO in der **aug-cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-112.781447			-0.105			0.773
SD-MRCI		-113.122538			0.023			0.751
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.782725	-113.154888	-0.094	-0.032	-0.035	0.764	0.810	0.805
5/2/2/0	-112.782829	-113.154908	-0.093	-0.031	-0.036	0.768	0.811	0.803
6/4/4/0	-112.825286	-113.156592	0.074	0.046	0.087	0.777	0.854	0.881
9/5/5/1	-112.842026	-113.154980	0.067	0.052	0.074	0.718	0.817	0.809
12/6/6/2	-112.866285	-113.143137	0.088	0.079	0.039	0.736	0.809	0.791
15/7/7/3	-112.912084	-113.136097	0.113	0.097	0.034	0.745	0.805	0.755
15/10/10/3	-112.934135	-113.132897	0.107	0.085	0.034	0.777	0.805	0.765
18/11/11/4	-112.961393	-113.127444	0.086	0.073	0.026	0.766	0.783	0.762
20/12/12/5	-112.994405	-113.124204	0.074	0.070	0.027	0.762	0.776	0.763
22/14/14/5	-113.021572	-113.122502	0.053	0.056	0.026	0.757	0.763	0.757
24/14/14/6	-113.030683	-113.122311	0.048	0.051	0.025	0.749	0.756	0.756
25/15/15/7	-113.041677	-113.122487	0.056	0.056	0.025	0.750	0.756	0.756
26/17/17/7	-113.049093	-113.122474	0.060	0.059	0.025	0.755	0.760	0.757
29/18/18/8	-113.072961	-113.121697	0.054	0.051	0.024	0.751	0.755	0.754
30/20/20/8	-113.086851	-113.121829	0.042	0.040	0.023	0.753	0.754	0.753
32/21/21/10	-113.104202	-113.122000	0.029	0.029	0.023	0.755	0.756	0.752

natürliche Orbitale	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-113.147538			0.052			0.744
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.908546	-113.203184	0.085	0.114	0.028	0.764	0.790	0.767
5/2/2/0	-112.929467	-113.197170	0.078	0.103	0.034	0.768	0.783	0.757
6/4/4/0	-113.000904	-113.180328	0.030	0.049	0.039	0.760	0.758	0.760
9/5/5/1	-113.074332	-113.161615	0.041	0.049	0.049	0.750	0.751	0.755
12/6/6/2	-113.103120	-113.156244	0.051	0.055	0.051	0.748	0.748	0.746
15/7/7/3	-113.117878	-113.153053	0.047	0.050	0.051	0.752	0.751	0.746
15/10/10/3	-113.127552	-113.150950	0.044	0.045	0.051	0.749	0.749	0.746
18/11/11/4	-113.136157	-113.149320	0.045	0.046	0.050	0.748	0.748	0.745
20/12/12/5	-113.140682	-113.149069	0.050	0.051	0.050	0.744	0.744	0.744
22/14/14/5	-113.143647	-113.148547	0.053	0.053	0.052	0.745	0.745	0.744
24/14/14/6	-113.144508	-113.148392	0.052	0.053	0.052	0.745	0.745	0.744
25/15/15/7	-113.145421	-113.148210	0.051	0.051	0.052	0.745	0.745	0.743
26/17/17/7	-113.146340	-113.148014	0.051	0.051	0.052	0.744	0.744	0.744
29/18/18/8	-113.147135	-113.147679	0.050	0.051	0.051	0.744	0.744	0.743
30/20/20/8	-113.147336	-113.147632	0.052	0.052	0.052	0.744	0.744	0.744

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	-112.908546	-113.153342	0.085	0.111	0.083	0.764	0.837	0.806
5/2/2/0	-112.929467	-113.154655	0.078	0.100	0.079	0.768	0.817	0.788
6/4/4/0	-113.000904	-113.156812	0.030	0.044	0.055	0.760	0.764	0.762
9/5/5/1	-113.074332	-113.155227	0.041	0.050	0.058	0.750	0.756	0.757
12/6/6/2	-113.103120	-113.151416	0.051	0.054	0.056	0.748	0.752	0.749
15/7/7/3	-113.117878	-113.150805	0.047	0.049	0.054	0.752	0.753	0.747
15/10/10/3	-113.127552	-113.150908	0.044	0.045	0.053	0.749	0.751	0.748
18/11/11/4	-113.136157	-113.148933	0.045	0.047	0.052	0.748	0.749	0.747
20/12/12/5	-113.140682	-113.148901	0.050	0.051	0.051	0.744	0.745	0.745
22/14/14/5	-113.143647	-113.148642	0.053	0.053	0.052	0.745	0.746	0.745
24/14/14/6	-113.144508	-113.148395	0.052	0.053	0.052	0.745	0.745	0.744
25/15/15/7	-113.145421	-113.148051	0.051	0.051	0.052	0.745	0.745	0.745
26/17/17/7	-113.146340	-113.147833	0.051	0.051	0.052	0.744	0.745	0.745
30/20/20/8	-113.147336	-113.147646	0.052	0.052	0.052	0.744	0.744	0.744

Oktopolmomente und diamagnetische Suszeptibilität

Tabelle E.3.3.7: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von CO in der **cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			4.053			1.465			39.517
SD-MRCI			3.190			1.806			39.604
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.308	3.273	3.245	1.794	1.883	1.886	39.880	39.971	39.959
4/3/3/0	3.447	3.256	3.271	1.678	1.853	1.835	39.630	39.864	39.799
6/3/3/0	3.427	3.414	3.392	1.814	1.910	1.819	39.833	39.871	39.763
7/4/4/0	3.335	3.345	3.257	1.812	1.835	1.836	39.745	39.822	39.687
8/4/4/1	3.161	3.203	3.232	1.847	1.855	1.831	39.733	39.794	39.668
8/5/5/1	3.237	3.205	3.196	1.817	1.825	1.818	39.712	39.715	39.630
10/5/5/2	3.199	3.170	3.200	1.811	1.817	1.803	39.652	39.665	39.614
natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			3.174			1.810			39.588
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.251	3.270	3.264	1.829	1.886	1.811	39.556	39.592	39.550
4/3/3/0	3.203	3.246	3.232	1.763	1.802	1.797	39.493	39.530	39.520
6/3/3/0	3.229	3.271	3.209	1.770	1.800	1.803	39.585	39.610	39.556
7/4/4/0	3.224	3.258	3.250	1.770	1.785	1.804	39.614	39.628	39.589
8/4/4/1	3.207	3.227	3.199	1.774	1.781	1.819	39.595	39.600	39.595
8/5/5/1	3.205	3.238	3.210	1.808	1.807	1.817	39.612	39.612	39.589
10/5/5/2	3.144	3.164	3.181	1.827	1.824	1.820	39.599	39.597	39.587
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.251	3.327	3.308	1.829	1.935	1.885	39.556	39.636	39.617
4/3/3/0	3.203	3.301	3.272	1.763	1.845	1.869	39.493	39.569	39.590
6/3/3/0	3.229	3.233	3.156	1.770	1.823	1.853	39.585	39.633	39.620
7/4/4/0	3.224	3.253	3.219	1.770	1.777	1.807	39.614	39.615	39.586
8/4/4/1	3.207	3.233	3.204	1.774	1.774	1.808	39.595	39.590	39.583
8/5/5/1	3.205	3.237	3.208	1.808	1.806	1.816	39.612	39.611	39.588
10/5/5/2	3.144	3.161	3.180	1.827	1.823	1.819	39.599	39.596	39.586

Tabelle E.3.3.8: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von CO in der **aug-cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			4.550			1.429			40.026
SD-MRCI			3.847			1.710			40.274
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	4.366	3.868	3.934	1.553	2.120	2.017	40.225	43.144	42.485
5/2/2/0	4.399	3.887	3.943	1.582	2.129	2.022	40.263	43.154	42.490
6/4/4/0	4.033	3.786	3.997	1.881	2.046	1.940	40.630	41.815	41.685
9/4/4/1	3.844	3.786	3.788	1.918	2.011	1.878	40.784	41.676	41.538
10/6/6/1	3.878	3.665	3.669	1.910	2.026	1.836	40.756	41.416	41.067
13/6/6/2	3.915	3.781	3.779	1.852	1.949	1.788	40.712	41.059	40.765
15/7/7/3	3.781	3.625	3.724	1.797	1.869	1.778	40.601	40.764	40.544
15/9/9/3	3.799	3.746	3.801	1.736	1.762	1.738	40.465	40.539	40.387
19/9/9/4	3.828	3.814	3.841	1.710	1.718	1.714	40.339	40.363	40.302
natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			3.626			1.779			40.332
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.845	3.786	3.763	1.744	1.875	1.804	40.159	40.275	40.231
5/2/2/0	3.837	3.753	3.705	1.762	1.852	1.790	40.271	40.302	40.207
6/4/4/0	3.802	3.738	3.693	1.717	1.768	1.777	40.233	40.350	40.311
9/4/4/1	3.751	3.711	3.639	1.705	1.742	1.785	40.240	40.309	40.308
10/6/6/1	3.721	3.693	3.634	1.760	1.778	1.786	40.278	40.316	40.313
13/6/6/2	3.657	3.625	3.612	1.764	1.780	1.783	40.296	40.317	40.325
15/7/7/3	3.644	3.623	3.616	1.754	1.763	1.773	40.310	40.315	40.317
15/9/9/3	3.649	3.632	3.620	1.756	1.763	1.769	40.313	40.316	40.319
19/9/9/4	3.622	3.620	3.619	1.778	1.779	1.781	40.328	40.328	40.328
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.845	3.850	3.800	1.744	1.869	1.836	40.159	40.688	40.618
5/2/2/0	3.837	3.750	3.686	1.762	1.874	1.839	40.271	40.632	40.543
6/4/4/0	3.802	3.746	3.686	1.717	1.762	1.792	40.233	40.511	40.522
9/4/4/1	3.751	3.728	3.647	1.705	1.736	1.790	40.240	40.360	40.373
10/6/6/1	3.721	3.713	3.650	1.760	1.776	1.787	40.278	40.332	40.333
13/6/6/2	3.657	3.644	3.634	1.764	1.775	1.778	40.296	40.317	40.326
15/7/7/3	3.644	3.631	3.625	1.754	1.760	1.770	40.310	40.318	40.322
15/9/9/3	3.649	3.635	3.623	1.756	1.763	1.770	40.313	40.318	40.322
19/9/9/4	3.622	3.620	3.619	1.778	1.779	1.781	40.328	40.328	40.328

Tabelle E.3.3.9: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von CO in der **sadlej-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			4.185			1.479			39.938
SD-MRCI			3.519			1.743			40.197
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	4.077	4.801	4.495	1.544	2.328	2.188	40.075	44.088	43.190
5/2/2/0	4.083	4.803	4.483	1.554	2.330	2.178	40.092	44.092	43.183
7/3/3/1	3.990	3.920	3.810	1.914	2.510	2.432	40.571	43.245	42.688
8/5/5/1	3.577	3.871	4.311	1.950	2.064	1.921	40.598	42.239	42.327
12/5/5/2	3.460	3.915	4.254	1.949	1.987	1.800	40.821	41.919	41.994
13/7/7/2	3.497	3.656	3.649	1.865	2.084	1.931	40.696	41.488	41.180
15/8/8/3	3.420	3.562	3.635	1.881	1.942	1.827	40.527	40.872	40.588
17/9/9/3	3.527	3.493	3.522	1.785	1.821	1.781	40.339	40.487	40.356
19/10/10/4	3.498	3.503	3.522	1.747	1.749	1.746	40.223	40.233	40.209
natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			3.268			1.806			40.242
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.499	3.447	3.428	1.785	1.882	1.831	40.060	40.201	40.156
5/2/2/0	3.486	3.420	3.387	1.808	1.861	1.815	40.185	40.237	40.132
7/3/3/1	3.444	3.404	3.328	1.781	1.823	1.815	40.127	40.222	40.191
8/5/5/1	3.451	3.425	3.344	1.777	1.793	1.818	40.185	40.243	40.238
12/5/5/2	3.326	3.289	3.268	1.796	1.810	1.816	40.189	40.224	40.236
13/7/7/2	3.293	3.276	3.269	1.806	1.809	1.808	40.219	40.232	40.231
15/8/8/3	3.267	3.266	3.262	1.798	1.801	1.802	40.230	40.236	40.234
17/9/9/3	3.279	3.270	3.269	1.799	1.802	1.802	40.235	40.238	40.239
19/10/10/4	3.264	3.264	3.262	1.803	1.803	1.806	40.239	40.239	40.241
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.499	3.567	3.502	1.785	1.872	1.853	40.060	40.765	40.679
5/2/2/0	3.486	3.453	3.388	1.808	1.906	1.874	40.185	40.704	40.592
7/3/3/1	3.444	3.409	3.315	1.781	1.829	1.847	40.127	40.418	40.417
8/5/5/1	3.451	3.374	3.280	1.777	1.822	1.855	40.185	40.342	40.353
12/5/5/2	3.326	3.305	3.283	1.796	1.811	1.820	40.189	40.238	40.258
13/7/7/2	3.293	3.283	3.276	1.806	1.808	1.808	40.219	40.234	40.237
15/8/8/3	3.267	3.266	3.267	1.798	1.802	1.805	40.230	40.237	40.238
17/9/9/3	3.279	3.268	3.265	1.799	1.802	1.805	40.235	40.237	40.239
19/10/10/4	3.264	3.265	3.267	1.803	1.803	1.806	40.239	40.240	40.242

Tabelle E.3.3.10: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von CO in der **cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale

	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
SCF			4.306			1.475			39.771
SD-MRCI			3.385			1.796			39.843
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.530	3.606	3.619	1.844	1.990	1.960	40.250	40.685	40.569
5/2/2/0	3.680	3.750	3.603	1.978	2.041	1.910	40.486	40.745	40.489
6/3/3/0	3.722	3.564	3.539	1.882	2.048	1.879	40.327	40.653	40.297
8/4/4/1	3.275	3.397	3.416	1.913	1.952	1.877	40.295	40.443	40.056
11/5/5/2	3.497	3.472	3.401	1.843	1.855	1.820	40.234	40.242	39.911
12/7/7/2	3.357	3.400	3.415	1.825	1.837	1.805	40.161	40.151	39.883
14/8/8/3	3.331	3.369	3.409	1.824	1.835	1.803	40.130	40.119	39.876
16/9/9/4	3.381	3.395	3.414	1.784	1.797	1.800	40.034	40.027	39.866
17/11/11/4 3.382	3.388	3.396	1.774	1.778	1.793	39.964	39.962	39.857	
19/12/12/5	3.386	3.395	3.394	1.770	1.774	1.793	39.939	39.935	39.854
21/13/13/6	3.398	3.398	3.392	1.779	1.781	1.794	39.880	39.877	39.847

natürliche Orbitale

	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			3.344			1.802			39.801
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.419	3.460	3.435	1.837	1.906	1.790	39.799	39.959	39.873
5/2/2/0	3.383	3.418	3.419	1.844	1.887	1.788	39.892	39.960	39.802
5/3/3/0	3.343	3.399	3.394	1.784	1.810	1.777	39.810	39.859	39.762
6/3/3/0	3.360	3.398	3.366	1.811	1.839	1.785	39.841	39.912	39.791
6/4/4/0	3.357	3.391	3.359	1.763	1.785	1.797	39.852	39.923	39.784
8/4/4/1	3.381	3.402	3.338	1.767	1.785	1.817	39.872	39.907	39.790
8/5/5/1	3.373	3.397	3.351	1.800	1.811	1.818	39.884	39.917	39.786
11/5/5/2	3.296	3.312	3.329	1.824	1.829	1.820	39.868	39.888	39.792
11/6/6/2	3.328	3.342	3.343	1.817	1.819	1.810	39.853	39.869	39.791
12/6/6/2	3.319	3.329	3.338	1.816	1.818	1.810	39.858	39.871	39.791
12/7/7/2	3.318	3.328	3.346	1.815	1.818	1.805	39.848	39.859	39.788
13/7/7/2	3.316	3.326	3.346	1.816	1.818	1.805	39.845	39.855	39.787
13/8/8/2	3.323	3.330	3.341	1.807	1.810	1.804	39.843	39.851	39.790
14/8/8/3	3.312	3.319	3.330	1.806	1.808	1.803	39.842	39.847	39.793
15/8/8/4	3.329	3.332	3.337	1.803	1.804	1.803	39.841	39.843	39.796
15/9/9/4	3.344	3.347	3.335	1.796	1.797	1.805	39.829	39.831	39.797
16/9/9/4	3.345	3.347	3.334	1.793	1.794	1.804	39.826	39.828	39.797
16/10/10/4	3.353	3.350	3.337	1.782	1.786	1.799	39.805	39.810	39.788
17/11/11/4	3.355	3.354	3.341	1.789	1.791	1.801	39.807	39.810	39.794
19/12/12/5	3.330	3.330	3.341	1.799	1.800	1.802	39.802	39.804	39.795
21/13/13/6	3.332	3.332	3.342	1.801	1.802	1.802	39.799	39.800	39.798

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale

	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2 \rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.419	3.502	3.478	1.837	2.020	1.933	39.799	40.135	40.063
5/2/2/0	3.383	3.254	3.292	1.844	1.949	1.883	39.892	40.050	39.944
5/3/3/0	3.343	3.255	3.260	1.784	1.845	1.846	39.810	39.920	39.867
6/3/3/0	3.360	3.298	3.257	1.811	1.892	1.871	39.841	39.975	39.908
6/4/4/0	3.357	3.339	3.304	1.763	1.801	1.825	39.852	39.967	39.890
8/4/4/1	3.381	3.403	3.356	1.767	1.781	1.813	39.872	39.910	39.822
8/5/5/1	3.373	3.401	3.380	1.800	1.808	1.814	39.884	39.922	39.820
11/5/5/2	3.296	3.321	3.347	1.824	1.827	1.819	39.868	39.888	39.799
11/6/6/2	3.328	3.345	3.346	1.817	1.821	1.814	39.853	39.873	39.802
12/6/6/2	3.319	3.330	3.337	1.816	1.819	1.813	39.858	39.875	39.801
12/7/7/2	3.318	3.330	3.347	1.815	1.820	1.812	39.848	39.861	39.798
13/7/7/2	3.316	3.328	3.347	1.816	1.821	1.811	39.845	39.857	39.795
13/8/8/2	3.323	3.332	3.343	1.807	1.812	1.808	39.843	39.853	39.798
14/8/8/3	3.312	3.317	3.326	1.806	1.808	1.805	39.842	39.847	39.797
15/8/8/4	3.329	3.331	3.331	1.803	1.804	1.805	39.841	39.843	39.798
15/9/9/4	3.344	3.346	3.331	1.796	1.797	1.805	39.829	39.830	39.798
16/9/9/4	3.345	3.347	3.330	1.793	1.794	1.804	39.826	39.827	39.798
17/11/11/4	3.355	3.353	3.337	1.789	1.791	1.800	39.807	39.810	39.794
19/12/12/5	3.330	3.330	3.336	1.799	1.800	1.801	39.802	39.804	39.795
21/13/13/6	3.332	3.332	3.338	1.801	1.802	1.801	39.799	39.799	39.798

Tabelle E.3.3.11: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von CO in der **aug-cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale

	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			4.454			1.444			39.925
SD-MRCI			3.846			1.669			40.000
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	4.354	4.268	4.272	1.508	1.915	1.837	40.035	43.641	42.696
5/2/2/0	4.370	4.276	4.260	1.526	1.920	1.829	40.057	43.647	42.686
6/4/4/0	3.928	4.114	4.535	1.943	1.940	1.705	40.563	42.308	42.234
9/5/5/1	3.805	3.926	3.926	1.854	1.906	1.730	40.635	41.988	41.948
12/6/6/2	3.996	3.921	3.925	1.834	1.975	1.770	40.660	41.735	41.247
15/7/7/3	3.622	3.656	3.812	1.878	1.958	1.776	40.604	41.154	40.766
15/10/10/3	3.785	3.751	3.763	1.852	1.892	1.761	40.600	40.987	40.563
18/11/11/4	3.705	3.730	3.801	1.820	1.832	1.717	40.516	40.762	40.357
20/12/12/5	3.796	3.806	3.824	1.785	1.794	1.698	40.430	40.560	40.212
22/14/14/5	3.741	3.779	3.837	1.741	1.752	1.686	40.353	40.410	40.125
24/14/14/6	3.766	3.796	3.841	1.719	1.730	1.683	40.306	40.359	40.105
25/15/15/7	3.745	3.771	3.849	1.718	1.728	1.679	40.256	40.299	40.081
26/17/17/7	3.816	3.814	3.854	1.689	1.705	1.678	40.217	40.249	40.068
29/18/18/8	3.826	3.821	3.849	1.680	1.687	1.672	40.128	40.148	40.037
30/20/20/8	3.829	3.829	3.846	1.672	1.676	1.670	40.096	40.109	40.025
32/21/21/10	3.841	3.843	3.848	1.665	1.666	1.668	40.048	40.052	40.010

natürliche Orbitale

	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			-3.555			-1.754			40.016
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.827	3.808	3.749	1.723	1.830	1.720	39.938	40.127	40.048
5/2/2/0	3.800	3.769	3.727	1.739	1.817	1.725	40.061	40.139	39.981
6/4/4/0	3.747	3.713	3.664	1.680	1.721	1.735	40.010	40.114	39.963
9/5/5/1	3.735	3.706	3.639	1.706	1.735	1.751	40.031	40.098	39.971
12/6/6/2	3.654	3.635	3.602	1.732	1.749	1.752	40.025	40.066	39.985
15/7/7/3	3.633	3.620	3.591	1.731	1.742	1.750	40.026	40.052	39.995
15/10/10/3	3.639	3.629	3.590	1.726	1.733	1.741	40.008	40.026	39.988
18/11/11/4	3.622	3.616	3.585	1.733	1.737	1.741	40.011	40.021	40.000
20/12/12/5	3.594	3.590	3.579	1.743	1.746	1.742	40.006	40.014	40.002
22/14/14/5	3.595	3.588	3.580	1.741	1.745	1.745	40.004	40.009	40.004
24/14/14/6	3.591	3.584	3.574	1.741	1.745	1.747	40.003	40.008	40.004
25/15/15/7	3.588	3.581	3.575	1.739	1.743	1.745	40.005	40.009	40.006
26/17/17/7	3.582	3.575	3.573	1.740	1.743	1.746	40.008	40.011	40.009
29/18/18/8	3.579	3.571	3.557	1.738	1.741	1.746	40.004	40.006	40.009
30/20/20/8	3.578	3.573	3.565	1.746	1.748	1.750	40.010	40.011	40.013

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale

	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
4/2/2/0	3.827	3.948	3.867	1.723	1.856	1.799	39.938	40.811	40.654
5/2/2/0	3.800	3.818	3.726	1.739	1.870	1.812	40.061	40.689	40.506
6/4/4/0	3.747	3.732	3.684	1.680	1.745	1.778	40.010	40.421	40.349
9/5/5/1	3.735	3.700	3.622	1.706	1.759	1.790	40.031	40.198	40.122
12/6/6/2	3.654	3.646	3.612	1.732	1.750	1.762	40.025	40.096	40.045
15/7/7/3	3.633	3.629	3.592	1.731	1.744	1.759	40.026	40.069	40.034
15/10/10/3	3.639	3.635	3.591	1.726	1.735	1.752	40.008	40.046	40.024
18/11/11/4	3.622	3.618	3.589	1.733	1.739	1.746	40.011	40.027	40.014
20/12/12/5	3.594	3.593	3.583	1.743	1.747	1.744	40.006	40.018	40.009
22/14/14/5	3.595	3.589	3.580	1.741	1.746	1.745	40.004	40.013	40.010
24/14/14/6	3.591	3.587	3.578	1.741	1.745	1.746	40.003	40.011	40.009
25/15/15/7	3.588	3.583	3.579	1.739	1.743	1.746	40.005	40.011	40.011
26/17/17/7	3.582	3.575	3.576	1.740	1.743	1.747	40.008	40.012	40.012
30/20/20/8	3.578	3.573	3.565	1.746	1.748	1.751	40.010	40.012	40.014

E.3.4 Formaldehyd

Abfolge der Hartree-Fock-Orbitale

Tabelle E.3.4.1: Hartree-Fock-Orbitalenergien von H_2CO (Angaben in Hartree)

cc-pVDZ H[2s1p] C[3s2p1d] O[3s2p1d]		aug-cc-pVDZ H[3s2p] C[4s3p2d] O[4s3p2d]				sadlej-pVDZ H[3s2p] C[5s3p2d] O[5s3p2d]				cc-pVTZ H[3s2p1d] C[4s3p2d1f] O[4s3p2d1f]			
A	-20.577	A	-20.590	C	2.139	A	-20.581	A	1.641	A	-20.575	C	3.499
A	-11.348	A	-11.356	A	2.189	A	-11.356	C	1.706	A	-11.343	B	3.588
A	-1.403	A	-1.411	D	2.212	A	-1.408	B	1.726	A	-1.403	A	3.598
A	-0.862	A	-0.868	B	2.363	A	-0.867	D	1.770	A	-0.865	D	3.627
B	-0.685	B	-0.692	A	2.531	B	-0.691	A	2.143	B	-0.689	A	3.693
A	-0.645	A	-0.653	A	2.642	A	-0.653	A	2.254	A	-0.649	B	3.893
C	-0.529	C	-0.538	B	2.918	C	-0.538	B	2.403	C	-0.535	C	4.004
B	-0.435	B	-0.442	A	3.290	B	-0.443	A	2.579	B	-0.441	A	4.135
				D	3.688			D	2.653			D	4.167
C	**0.135**	A	0.033	A	3.699	A	0.033	A	2.882	**C**	**0.118**	B	4.183
A	0.187	B	0.051	C	3.737	B	0.051	C	3.005	A	0.146	C	4.241
B	0.256	**C**	**0.069**	B	3.880	**C**	**0.066**	B	3.401	B	0.206	A	4.394
A	0.360	A	0.090	A	4.048	A	0.086	A	3.531	A	0.269	C	4.506
A	0.661	C	0.148			A	0.117	A	22.866	A	0.435	A	4.750
C	0.669	B	0.155			B	0.117	A	44.049	C	0.444	B	4.765
B	0.740	A	0.160			C	0.127			B	0.460	C	4.890
B	0.812	A	0.219			D	0.150			A	0.585	B	5.010
A	0.895	A	0.255			A	0.163			B	0.617	A	5.024
A	0.968	B	0.267			A	0.173			A	0.686	D	5.028
A	1.110	C	0.267			B	0.181			D	0.703	A	5.337
D	1.154	A	0.323			C	0.196			A	0.740	B	5.400
C	1.293	D	0.341			A	0.278			C	0.866	A	5.587
B	1.326	B	0.353			C	0.294			B	0.894	C	5.662
C	1.411	A	0.446			A	0.296			C	0.944	B	5.669
A	1.668	C	0.451			B	0.302			A	1.017	B	6.027
B	1.678	B	0.467			A	0.304			B	1.059	D	6.105
A	1.840	A	0.512			B	0.323			D	1.177	C	6.606
B	1.949	B	0.551			D	0.337			A	1.205	A	6.271
C	1.935	A	0.554			C	0.379			C	1.212	A	6.612
A	1.979	D	0.594			B	0.385			A	1.333	D	6.856
D	1.999	C	0.618			B	0.456			B	1.340	A	6.889
A	2.543	A	0.643			A	0.458			B	1.464	C	7.288
B	2.651	B	0.681			A	0.476			A	1.634	B	7.387
A	2.731	A	0.750			A	0.586			A	1.774	B	7.498
D	3.042	C	0.840			D	0.594			D	1.948	A	7.517
A	3.164	A	0.900			A	0.665			A	2.001	A	10.943
C	3.421	B	0.989			C	0.697			C	2.168	A	13.337
B	3.710	A	1.052			B	0.711			B	2.305		
A	3.831	D	1.211			A	0.722			A	2.323		
		B	1.219			C	0.761			C	2.347		
		C	1.228			A	0.796			A	2.495		
		A	1.273			B	0.920			B	2.637		
		A	1.420			B	0.997			A	2.842		
		D	1.492			D	1.019			B	2.870		
		B	1.496			C	1.160			D	2.926		
		A	1.623			A	1.078			C	3.014		
		C	1.632			A	1.208			B	3.112		
		B	1.815			B	1.234			A	3.169		
		C	1.818			C	1.290			C	3.222		
		A	1.947			B	1.445			D	3.266		
		B	1.948			A	1.451			B	3.428		
		A	2.069			A	1.567			A	3.457		

Dipol- und Quadrupolmomente

Tabelle E.3.4.2: Dipol- und Quadrupolmomente von H_2CO in der **cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale												
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]			
SCF		-113.875671			1.058			-0.095			0.100	
SD-MRCI		-114.191067			0.870			0.051			0.040	
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	
3/2/2/0	-113.899530	-114.223404	0.892	0.794	0.833	-0.155	0.069	0.017	0.170	0.047	0.064	
4/2/2/0	-113.902493	-114.223254	0.880	0.789	0.832	-0.109	0.088	0.019	0.136	0.034	0.062	
6/3/2/0	-113.924090	-114.221410	0.815	0.758	0.824	0.022	0.151	0.031	0.066	0.002	0.050	
6/5/3/0	-113.959559	-114.215534	0.783	0.759	0.836	0.084	0.173	0.069	-0.029	-0.026	0.036	
9/5/3/0	-114.011207	-114.205575	0.773	0.777	0.864	0.055	0.136	0.055	-0.002	0.007	0.045	
9/6/4/1	-114.058484	-114.196330	0.815	0.822	0.853	0.095	0.152	0.075	-0.007	0.011	0.034	
10/7/5/1	-114.079486	-114.195317	0.814	0.826	0.861	0.115	0.133	0.069	-0.018	0.015	0.031	
11/8/6/1	-114.104805	-114.193533	0.811	0.826	0.870	0.124	0.121	0.061	-0.003	0.011	0.035	
13/8/6/2	-114.128438	-114.192754	0.815	0.827	0.873	0.109	0.105	0.058	0.001	0.012	0.039	
14/9/6/3	-114.152691	-114.191570	0.835	0.844	0.873	0.069	0.069	0.052	0.021	0.028	0.039	
natürliche Orbitale												
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]			
SD-MRCI		-114.193849			0.832			0.093			0.012	
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	
3/2/2/0	-113.912746	-114.258599	0.850	0.829	0.870	0.036	0.083	0.042	0.056	0.044	0.038	
4/2/2/0	-113.947984	-114.240537	0.847	0.826	0.862	0.046	0.094	0.045	0.054	0.042	0.039	
6/3/2/0	-114.023339	-114.221297	0.818	0.793	0.849	0.127	0.149	0.049	0.006	0.001	0.033	
6/5/3/0	-114.068101	-114.211634	0.846	0.829	0.850	0.077	0.105	0.082	0.011	0.006	0.019	
9/5/3/0	-114.103405	-114.203831	0.851	0.838	0.844	0.060	0.088	0.086	0.028	0.025	0.029	
9/6/4/1	-114.135371	-114.199375	0.860	0.852	0.842	0.051	0.058	0.075	0.033	0.025	0.022	
10/7/5/1	-114.154435	-114.196300	0.850	0.846	0.840	0.068	0.074	0.081	0.023	0.019	0.020	
11/8/6/1	-114.164817	-114.195706	0.840	0.839	0.840	0.072	0.075	0.082	0.022	0.018	0.019	
13/8/6/2	-114.185482	-114.193674	0.848	0.845	0.835	0.067	0.071	0.085	0.028	0.025	0.017	
14/9/6/3	-114.190362	-114.193716	0.839	0.838	0.833	0.080	0.082	0.089	0.021	0.020	0.015	
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale												
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]			
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	
3/2/2/0	-113.912746	-114.230375	0.850	0.773	0.809	0.036	0.234	0.154	0.056	-0.035	-0.017	
4/2/2/0	-113.947984	-114.220124	0.847	0.780	0.803	0.046	0.212	0.136	0.054	-0.045	-0.030	
6/3/2/0	-114.023339	-114.208595	0.818	0.756	0.797	0.127	0.214	0.114	0.006	-0.041	-0.002	
6/5/3/0	-114.068101	-114.204145	0.846	0.820	0.833	0.077	0.130	0.107	0.011	-0.017	0.000	
9/5/3/0	-114.103405	-114.200383	0.851	0.833	0.836	0.060	0.100	0.101	0.028	0.022	0.027	
9/6/4/1	-114.135371	-114.196204	0.860	0.850	0.835	0.051	0.066	0.088	0.033	0.020	0.015	
10/7/5/1	-114.154435	-114.195620	0.850	0.845	0.837	0.068	0.078	0.088	0.023	0.016	0.015	
11/8/6/1	-114.164817	-114.195288	0.840	0.838	0.838	0.072	0.076	0.085	0.022	0.017	0.016	
13/8/6/2	-114.185482	-114.193752	0.848	0.845	0.834	0.067	0.071	0.087	0.028	0.024	0.016	
14/9/6/3	-114.190362	-114.193720	0.839	0.838	0.833	0.080	0.082	0.089	0.021	0.020	0.015	

Tabelle E.3.4.3: Dipol- und Quadrupolmomente von H_2CO in der **aug-cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-113.884645			1.123			-0.130			0.251
SD-MRCI		-114.207352			0.985			0.011			0.190
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-113.886474	-114.235402	1.099	0.924	0.957	-0.179	-0.216	-0.198	0.281	0.414	0.374
4/2/2/0	-113.886544	-114.235403	1.098	0.924	0.956	-0.178	-0.215	-0.196	0.281	0.414	0.373
5/3/2/0	-113.886757	-114.235409	1.097	0.924	0.956	-0.177	-0.213	-0.191	0.279	0.413	0.370
5/4/3/0	-113.901324	-114.233583	0.987	0.881	0.915	-0.123	-0.061	-0.069	0.280	0.331	0.303
8/5/4/0	-113.916391	-114.230363	0.923	0.862	0.919	0.001	0.062	0.011	0.229	0.268	0.274
10/6/5/1	-113.935079	-114.227768	0.864	0.840	0.919	0.116	0.131	-0.009	0.241	0.281	0.285
12/8/5/2	-113.944343	-114.226515	0.859	0.844	0.926	0.076	0.114	-0.010	0.156	0.236	0.264
14/9/7/2	-113.987104	-114.220836	0.855	0.848	0.946	0.075	0.110	0.007	0.123	0.183	0.223
16/11/7/3	-114.031169	-114.214987	-0.894	0.874	0.950	0.023	0.060	0.000	0.148	0.182	0.215
18/12/8/4	-114.071063	-114.209990	0.917	0.917	0.962	0.022	0.072	0.014	0.182	0.197	0.203
20/13/10/4	-114.112928	-114.207100	0.950	0.956	0.975	0.084	0.083	0.017	0.161	0.173	0.197
22/14/11/5	-114.138937	-114.206835	0.948	0.954	0.982	0.064	0.061	0.014	0.164	0.176	0.191
25/16/11/5	-114.163934	-114.207298	0.958	0.965	0.989	0.035	0.028	0.007	0.173	0.181	0.195

natürliche Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-114.215731			0.936			0.081			0.162
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-113.920239	-114.293603	0.966	0.943	0.980	0.010	0.041	0.008	0.206	0.197	0.195
4/2/2/0	-113.956802	-114.274681	0.960	0.940	0.973	0.018	0.055	0.011	0.206	0.199	0.196
5/3/2/0	-114.011606	-114.259322	0.921	0.894	0.958	0.097	0.108	0.013	0.154	0.154	0.185
5/4/3/0	-114.041985	-114.250280	0.936	0.920	0.959	0.055	0.077	0.042	0.149	0.152	0.171
8/5/4/0	-114.116182	-114.232479	0.952	0.942	0.949	0.061	0.064	0.061	0.166	0.165	0.179
10/6/5/1	-114.164543	-114.220960	0.954	0.948	0.941	0.047	0.051	0.061	0.179	0.174	0.171
12/8/5/2	-114.193911	-114.216809	0.949	0.945	0.935	0.050	0.054	0.068	0.173	0.174	0.173
14/9/7/2	-114.203393	-114.216398	0.942	0.939	0.935	0.048	0.056	0.067	0.177	0.175	0.168
16/11/7/3	-114.209972	-114.216123	0.938	0.936	0.936	0.061	0.067	0.072	0.166	0.166	0.164
18/12/8/4	-114.213635	-114.215804	0.941	0.939	0.937	0.069	0.074	0.079	0.165	0.164	0.162
20/13/10/4	-114.214927	-114.215782	0.938	0.938	0.937	0.073	0.078	0.080	0.166	0.163	0.161
22/14/11/5	-114.215553	-114.215752	0.938	0.937	0.937	0.076	0.079	0.081	0.167	0.163	0.162
25/16/11/5	-114.215630	-114.215735	0.938	0.937	0.937	0.078	0.080	0.081	0.165	0.163	0.162

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-113.920239	-114.244856	0.966	0.896	0.918	0.010	0.353	0.243	0.206	0.091	0.120
4/2/2/0	-113.956802	-114.235368	0.960	0.890	0.902	0.018	0.279	0.189	0.206	0.073	0.096
5/3/2/0	-114.011606	-114.231989	0.921	0.831	0.869	0.097	0.237	0.128	0.154	0.071	0.108
5/4/3/0	-114.041985	-114.230214	0.936	0.880	0.900	0.055	0.151	0.118	0.149	0.111	0.124
8/5/4/0	-114.116182	-114.226683	0.952	0.935	0.935	0.061	0.099	0.106	0.166	0.138	0.147
10/6/5/1	-114.164543	-114.221251	0.954	0.946	0.938	0.047	0.064	0.078	0.179	0.166	0.160
12/8/5/2	-114.193911	-114.217873	0.949	0.943	0.933	0.050	0.056	0.072	0.173	0.176	0.174
14/9/7/2	-114.203393	-114.216905	0.942	0.938	0.932	0.048	0.065	0.078	0.177	0.169	0.161
16/11/7/3	-114.209972	-114.216288	0.938	0.936	0.935	0.061	0.070	0.077	0.166	0.163	0.160
18/12/8/4	-114.213635	-114.215852	0.941	0.939	0.937	0.069	0.077	0.082	0.165	0.162	0.160
20/13/10/4	-114.214927	-114.215808	0.938	0.938	0.937	0.073	0.078	0.081	0.166	0.162	0.161
22/14/11/5	-114.215553	-114.215754	0.938	0.937	0.937	0.076	0.079	0.081	0.167	0.163	0.162
25/16/11/5	-114.215630	-114.215735	0.938	0.937	0.937	0.078	0.080	0.081	0.165	0.163	0.162

Tabelle E.3.4.4: Dipol- und Quadrupolmomente von H_2CO in der **sadlej-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale										
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]	
SCF		-113.900312			1.117			-0.122			0.212
SD-MRCI		-114.216919			0.975			0.024			0.153
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-113.901535	-114.242603	1.101	0.917	0.951	-0.159	-0.256	-0.226	0.235	0.452	0.393
4/2/2/0	-113.901594	-114.242606	1.100	0.917	0.950	-0.159	-0.254	-0.223	0.236	0.451	0.393
6/3/2/0	-113.901803	-114.242621	1.099	0.917	0.951	-0.158	-0.253	-0.219	0.236	0.451	0.395
6/4/3/1	-113.909913	-114.242202	1.026	0.889	0.913	-0.132	-0.142	-0.114	0.283	0.392	0.341
9/5/4/1	-113.924505	-114.240095	0.940	0.864	0.910	-0.096	-0.032	-0.062	0.200	0.285	0.287
11/7/5/1	-113.933234	-114.238663	0.909	0.861	0.907	0.035	0.041	-0.010	0.172	0.253	0.226
12/9/6/2	-113.948714	-114.237380	0.879	0.855	0.917	0.066	0.070	-0.028	0.138	0.250	0.266
15/9/7/3	-113.973598	-114.233166	0.840	0.840	0.931	0.146	0.112	0.001	0.099	0.215	0.251
17/11/8/3	-114.013692	-114.229105	0.877	0.836	0.917	0.100	0.095	-0.024	0.131	0.173	0.201
19/12/9/4	-114.064138	-114.222582	0.891	0.891	0.937	0.170	0.158	0.021	0.126	0.170	0.188
21/14/10/4	-114.104093	-114.219584	0.909	0.921	0.961	0.166	0.145	0.030	0.084	0.132	0.163
23/15/11/5	-114.140483	-114.218389	0.915	0.925	0.973	0.100	0.090	0.021	0.106	0.137	0.163
26/16/11/6	-114.188398	-114.217065	0.954	0.959	0.976	0.038	0.036	0.020	0.139	0.147	0.156

natürliche Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-114.225474			0.926			0.096			0.124
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-113.936175	-114.298550	0.961	0.938	0.965	0.029	0.060	0.018	0.169	0.153	0.153
4/2/2/0	-113.972459	-114.280034	0.954	0.935	0.957	0.040	0.076	0.021	0.171	0.160	0.155
6/3/2/0	-114.049577	-114.259771	0.922	0.889	0.935	0.129	0.150	0.031	0.119	0.121	0.154
6/4/3/1	-114.091378	-114.249036	0.936	0.915	0.945	0.077	0.113	0.056	0.114	0.112	0.138
9/5/4/1	-114.158059	-114.233413	0.948	0.940	0.934	0.065	0.073	0.069	0.137	0.134	0.149
11/7/5/1	-114.188503	-114.228662	0.935	0.932	0.929	0.080	0.084	0.080	0.129	0.129	0.139
12/9/6/2	-114.212665	-114.225666	0.936	0.934	0.924	0.058	0.068	0.082	0.142	0.140	0.132
15/9/7/3	-114.220643	-114.225908	0.925	0.924	0.924	0.071	0.080	0.084	0.134	0.132	0.130
17/11/8/3	-114.223265	-114.225734	0.928	0.927	0.927	0.086	0.090	0.094	0.130	0.129	0.126
19/12/9/4	-114.224898	-114.225746	0.929	0.928	0.927	0.089	0.093	0.095	0.128	0.126	0.124
21/14/10/4	-114.225171	-114.225721	0.928	0.927	0.927	0.093	0.094	0.095	0.126	0.124	0.124
23/15/11/5	-114.225349	-114.225676	0.927	0.926	0.926	0.095	0.096	0.096	0.125	0.124	0.123
26/16/11/6	-114.225452	-114.225487	0.927	0.926	0.926	0.095	0.096	0.096	0.125	0.124	0.124

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale											
	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-113.936175	-114.253744	0.961	0.895	0.911	0.029	0.377	0.263	0.169	0.023	0.059
4/2/2/0	-113.972459	-114.245624	0.954	0.881	0.888	0.040	0.320	0.220	0.171	-0.008	0.024
6/3/2/0	-114.049577	-114.238272	0.922	0.852	0.877	0.129	0.255	0.142	0.119	0.036	0.076
6/4/3/1	-114.091378	-114.238012	0.936	0.900	0.917	0.077	0.166	0.122	0.114	0.078	0.100
9/5/4/1	-114.158059	-114.235727	0.948	0.935	0.925	0.065	0.104	0.108	0.137	0.109	0.120
11/7/5/1	-114.188503	-114.229453	0.935	0.930	0.926	0.080	0.090	0.087	0.129	0.124	0.132
12/9/6/2	-114.212665	-114.225937	0.936	0.934	0.923	0.058	0.070	0.086	0.142	0.139	0.131
15/9/7/3	-114.220643	-114.225872	0.925	0.923	0.923	0.071	0.082	0.088	0.134	0.128	0.126
17/11/8/3	-114.223265	-114.225588	0.928	0.927	0.926	0.086	0.090	0.094	0.130	0.128	0.125
19/12/9/4	-114.224898	-114.225555	0.929	0.928	0.927	0.089	0.093	0.096	0.128	0.126	0.124
21/14/10/4	-114.225171	-114.225693	0.928	0.927	0.927	0.093	0.094	0.095	0.126	0.124	0.124
23/15/11/5	-114.225349	-114.225727	0.927	0.926	0.926	0.095	0.096	0.096	0.125	0.124	0.124
26/16/11/6	-114.225452	-114.225488	0.927	0.926	0.926	0.095	0.096	0.096	0.125	0.124	0.124

Tabelle E.3.4.5: Dipol- und Quadrupolmomente von H_2CO in der **cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale

	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SCF		-113.910814			1.096			-0.158			0.184
SD-MRCI		-114.292475			0.948			-0.068			0.156
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-113.929493	-114.326484	0.943	0.836	0.880	-0.231	0.047	-0.017	0.260	0.165	0.177
4/2/2/0	-113.931084	-114.326365	0.935	0.832	0.882	-0.199	0.058	-0.023	0.237	0.157	0.180
5/3/2/0	-113.937626	-114.325174	0.898	0.814	0.880	-0.092	0.097	-0.032	0.157	0.132	0.185
6/3/2/0	-113.941557	-114.325040	0.885	0.810	0.882	-0.113	0.094	-0.035	0.197	0.138	0.189
8/5/3/0	-113.994351	-114.317072	0.815	0.791	0.902	0.003	0.139	0.000	0.101	0.119	0.173
10/6/5/1	-114.055204	-114.302990	0.838	0.833	0.903	0.086	0.142	-0.015	0.076	0.110	0.154
12/8/6/2	-114.105462	-114.295270	0.848	0.840	0.920	0.089	0.100	-0.035	0.053	0.075	0.147
15/9/7/3	-114.148160	-114.291681	0.893	0.877	0.929	0.015	0.032	-0.049	0.101	0.102	0.151
16/10/7/3	-114.163971	-114.290887	0.908	0.893	0.932	-0.003	0.015	-0.052	0.104	0.105	0.150
18/11/8/3	-114.178357	-114.290560	0.904	0.892	0.935	0.006	0.013	-0.048	0.103	0.105	0.150
19/13/10/4	-114.196066	-114.290744	0.907	0.902	0.940	-0.027	-0.023	-0.051	0.138	0.136	0.152
21/15/11/5	-114.213598	-114.290666	0.910	0.910	0.943	-0.038	-0.032	-0.057	0.134	0.138	0.153
23/16/12/7	-114.221411	-114.290765	0.910	0.912	0.946	-0.033	-0.030	-0.061	0.133	0.136	0.154
25/18/14/7	-114.238915	-114.290902	0.923	0.924	0.948	-0.035	-0.038	-0.064	0.143	0.143	0.156
27/20/15/8	-114.246345	-114.291264	0.924	0.927	0.949	-0.044	-0.047	-0.066	0.144	0.145	0.156
28/22/17/9	-114.258646	-114.291456	0.932	0.934	0.949	-0.054	-0.055	-0.067	0.145	0.146	0.156
31/23/18/10	-114.283737	-114.292093	0.944	0.945	0.948	-0.064	-0.064	-0.068	0.154	0.154	0.156

natürliche Orbitale

	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
SD-MRCI		-114.296415			0.912			-0.028			0.133
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-113.946754	-114.395627	0.908	0.885	0.956	-0.080	-0.004	-0.038	0.172	0.149	0.142
4/2/2/0	-113.983266	-114.376482	0.907	0.888	0.971	-0.072	0.008	-0.040	0.172	0.148	0.143
5/3/2/0	-114.037214	-114.359453	0.863	0.854	0.987	0.029	0.054	-0.088	0.104	0.110	0.169
6/3/2/0	-114.059907	-114.351126	0.874	0.857	0.965	0.033	0.060	-0.085	0.112	0.114	0.159
8/5/3/0	-114.135691	-114.328762	0.903	0.890	0.952	-0.031	-0.003	-0.059	0.119	0.119	0.154
10/6/5/1	-114.200087	-114.311552	0.921	0.914	0.926	-0.044	-0.037	-0.040	0.139	0.134	0.145
12/8/6/2	-114.237486	-114.304352	0.918	0.915	0.921	-0.045	-0.041	-0.044	0.141	0.139	0.145
15/9/7/3	-114.254345	-114.302039	0.913	0.911	0.919	-0.038	-0.035	-0.040	0.139	0.137	0.140
16/10/7/3	-114.258947	-114.301259	0.914	0.912	0.919	-0.039	-0.036	-0.037	0.140	0.138	0.139
18/11/8/3	-114.267536	-114.299768	0.915	0.914	0.918	-0.039	-0.036	-0.036	0.143	0.141	0.139
19/13/10/4	-114.279565	-114.298373	0.921	0.919	0.915	-0.040	-0.038	-0.033	0.141	0.140	0.137
21/15/11/5	-114.286019	-114.297494	0.921	0.920	0.915	-0.041	-0.039	-0.033	0.139	0.138	0.136
23/16/12/7	-114.290403	-114.297102	0.918	0.917	0.913	-0.040	-0.038	-0.033	0.140	0.139	0.135
25/18/14/7	-114.293252	-114.296783	0.916	0.915	0.913	-0.037	-0.036	-0.031	0.138	0.137	0.134
27/20/15/8	-114.294616	-114.296637	0.915	0.914	0.912	-0.034	-0.033	-0.029	0.136	0.136	0.134
28/22/17/9	-114.295615	-114.296601	0.913	0.913	0.912	-0.030	-0.030	-0.028	0.135	0.134	0.133
31/23/18/10	-114.296257	-114.296461	0.912	0.912	0.912	-0.029	-0.029	-0.028	0.134	0.134	0.133

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale

	Energie [Hartree]		$\mu_z^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{xx}^{(0)}$ [a.u.]			$\Theta_{yy}^{(0)}$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-113.946754	-114.333495	0.908	0.813	0.863	-0.080	0.248	0.136	0.172	0.062	0.090
4/2/2/0	-113.983266	-114.323244	0.907	0.790	0.838	-0.072	0.210	0.107	0.172	0.025	0.052
5/3/2/0	-114.037214	-114.313784	0.863	0.777	0.853	0.029	0.141	-0.009	0.104	0.069	0.130
6/3/2/0	-114.059907	-114.310137	0.874	0.805	0.865	0.033	0.145	0.001	0.112	0.068	0.123
8/5/3/0	-114.135691	-114.304196	0.903	0.871	0.903	-0.031	0.031	-0.006	0.119	0.094	0.120
10/6/5/1	-114.200087	-114.299555	0.921	0.910	0.911	-0.044	-0.021	-0.019	0.139	0.119	0.123
12/8/6/2	-114.237486	-114.299443	0.918	0.910	0.909	-0.045	-0.031	-0.029	0.141	0.133	0.138
15/9/7/3	-114.254345	-114.299301	0.913	0.907	0.911	-0.038	-0.028	-0.028	0.139	0.132	0.134
16/10/7/3	-114.258947	-114.299281	0.914	0.910	0.912	-0.039	-0.031	-0.030	0.140	0.135	0.134
18/11/8/3	-114.267536	-114.298653	0.915	0.912	0.913	-0.039	-0.032	-0.029	0.143	0.139	0.135
19/13/10/4	-114.279565	-114.297901	0.921	0.918	0.913	-0.040	-0.035	-0.028	0.141	0.139	0.136
21/15/11/5	-114.286019	-114.297103	0.921	0.920	0.914	-0.041	-0.038	-0.030	0.139	0.137	0.134
23/16/12/7	-114.290403	-114.296976	0.918	0.917	0.913	-0.040	-0.038	-0.031	0.140	0.138	0.134
25/18/14/7	-114.293252	-114.296777	0.916	0.915	0.912	-0.037	-0.036	-0.031	0.138	0.137	0.134
27/20/15/8	-114.294616	-114.296612	0.915	0.914	0.912	-0.034	-0.033	-0.029	0.136	0.136	0.134
28/22/17/9	-114.295615	-114.296608	0.913	0.913	0.912	-0.030	-0.030	-0.028	0.135	0.134	0.133
31/23/18/10	-114.296257	-114.296448	0.912	0.912	0.912	-0.029	-0.029	-0.028	0.134	0.133	0.133

Oktopolmomente und diamagnetische Suszeptibilität

Tabelle E.3.4.6: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von H_2CO in der **cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			0.000			-2.180			60.374
SD-MRCI			0.338			-2.566			60.647
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	0.203	0.542	0.407	-2.591	-2.934	-2.791	60.651	61.435	61.230
4/2/2/0	0.250	0.535	0.392	-2.637	-2.932	-2.782	60.788	61.448	61.216
6/3/2/0	0.513	0.663	0.441	-2.835	-2.973	-2.766	61.278	61.523	61.178
6/5/3/0	0.496	0.647	0.338	-2.766	-2.920	-2.661	61.162	61.353	60.960
9/5/3/0	0.387	0.521	0.307	-2.727	-2.803	-2.572	61.058	61.087	60.784
9/6/4/1	0.420	0.478	0.334	-2.696	-2.699	-2.612	60.949	61.049	60.759
10/7/5/1	0.463	0.455	0.351	-2.651	-2.673	-2.600	60.927	60.968	60.726
11/8/6/1	0.405	0.457	0.355	-2.648	-2.660	-2.584	60.912	60.906	60.689
13/8/6/2	0.341	0.377	0.344	-2.634	-2.640	-2.572	60.852	60.850	60.673
14/9/6/3	0.332	0.364	0.341	-2.601	-2.602	-2.566	60.746	60.749	60.656
natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			0.411			-2.635			60.692
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	0.310	0.489	0.376	-2.605	-2.702	-2.579	60.546	60.779	60.728
4/2/2/0	0.273	0.371	0.364	-2.598	-2.686	-2.606	60.562	60.739	60.684
6/3/2/0	0.343	0.460	0.397	-2.577	-2.654	-2.597	60.749	60.749	60.570
6/5/3/0	0.377	0.428	0.384	-2.562	-2.602	-2.583	60.657	60.705	60.601
9/5/3/0	0.331	0.375	0.355	-2.567	-2.602	-2.596	60.654	60.693	60.623
9/6/4/1	0.343	0.367	0.399	-2.574	-2.590	-2.613	60.625	60.649	60.630
10/7/5/1	0.383	0.407	0.406	-2.603	-2.615	-2.626	60.645	60.668	60.657
11/8/6/1	0.375	0.396	0.401	-2.620	-2.626	-2.624	60.648	60.665	60.661
13/8/6/2	0.377	0.388	0.400	-2.613	-2.617	-2.630	60.629	60.642	60.672
14/9/6/3	0.388	0.392	0.405	-2.621	-2.623	-2.631	60.654	60.661	60.678
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	0.310	0.657	0.524	-2.605	-2.965	-2.822	60.546	61.523	61.317
4/2/2/0	0.273	0.563	0.531	-2.598	-2.902	-2.819	60.562	61.248	61.120
6/3/2/0	0.343	0.555	0.484	-2.577	-2.720	-2.686	60.749	60.915	60.768
6/5/3/0	0.377	0.467	0.402	-2.562	-2.613	-2.601	60.657	60.776	60.689
9/5/3/0	0.331	0.395	0.358	-2.567	-2.615	-2.610	60.654	60.727	60.671
9/6/4/1	0.343	0.376	0.413	-2.574	-2.589	-2.620	60.625	60.657	60.654
10/7/5/1	0.383	0.420	0.420	-2.603	-2.616	-2.630	60.645	60.675	60.674
11/8/6/1	0.375	0.404	0.411	-2.620	-2.627	-2.628	60.648	60.667	60.669
13/8/6/2	0.377	0.392	0.404	-2.613	-2.618	-2.632	60.629	60.644	60.676
14/9/6/3	0.388	0.392	0.405	-2.621	-2.623	-2.631	60.654	60.661	60.678

Tabelle E.3.4.7: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von H_2CO in der **aug-cc-pVDZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			-1.256			-1.802			60.866
SD-MRCI			-1.042			-2.069			61.254
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-1.121	0.050	-0.260	-1.970	-3.407	-3.048	61.002	64.585	63.664
4/2/2/0	-1.123	0.043	-0.271	-1.976	-3.402	-3.048	61.013	64.582	63.671
5/3/2/0	-1.102	0.059	-0.238	-1.985	-3.399	-3.045	61.037	64.578	63.683
5/4/3/0	-1.052	0.196	-0.182	-2.163	-3.443	-3.083	61.216	64.074	63.352
8/5/4/0	-0.804	-0.059	-0.432	-2.380	-3.205	-2.891	61.782	63.869	63.183
10/6/5/1	-1.141	-0.349	-0.547	-2.398	-3.061	-2.765	62.058	63.560	62.889
12/8/5/2	-0.795	-0.325	-0.599	-2.483	-3.005	-2.698	62.156	63.409	62.765
14/9/7/2	-0.940	-0.469	-0.715	-2.407	-2.751	-2.458	62.042	62.787	62.229
16/11/7/3	-1.038	-0.776	-0.910	-2.264	-2.497	-2.304	61.893	62.311	61.868
18/12/8/4	-0.965	-0.777	-0.950	-2.190	-2.341	-2.228	61.764	61.992	61.629
20/13/10/4	-0.964	-0.880	-0.961	-2.136	-2.192	-2.149	61.631	61.727	61.449
22/14/11/5	-0.977	-0.950	-1.002	-2.117	-2.154	-2.112	61.526	61.583	61.366
25/16/11/5	-1.035	-1.007	-1.018	-2.082	-2.103	-2.087	61.401	61.439	61.309
natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			-0.937			-2.171			61.361
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-1.044	-0.886	-0.994	-2.109	-2.246	-2.133	61.095	61.349	61.303
4/2/2/0	-1.086	-0.964	-0.971	-2.111	-2.236	-2.159	61.112	61.315	61.263
5/3/2/0	-1.081	-0.923	-0.936	-2.110	-2.234	-2.157	61.282	61.330	61.165
5/4/3/0	-1.020	-0.939	-0.961	-2.110	-2.189	-2.141	61.177	61.298	61.184
8/5/4/0	-1.007	-0.945	-0.931	-2.091	-2.138	-2.149	61.221	61.330	61.258
10/6/5/1	-0.998	-0.936	-0.903	-2.123	-2.158	-2.177	61.217	61.290	61.291
12/8/5/2	-0.990	-0.959	-0.953	-2.136	-2.171	-2.191	61.231	61.281	61.315
14/9/7/2	-0.956	-0.940	-0.937	-2.158	-2.176	-2.184	61.263	61.292	61.324
16/11/7/3	-0.972	-0.954	-0.947	-2.155	-2.172	-2.175	61.308	61.324	61.343
18/12/8/4	-0.955	-0.942	-0.937	-2.149	-2.161	-2.168	61.334	61.341	61.350
20/13/10/4	-0.948	-0.940	-0.934	-2.161	-2.165	-2.169	61.337	61.343	61.352
22/14/11/5	-0.952	-0.943	-0.939	-2.165	-2.167	-2.170	61.354	61.356	61.358
25/16/11/5	-0.947	-0.941	-0.939	-2.164	-2.168	-2.170	61.359	61.359	61.360
natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-1.044	-0.312	-0.540	-2.109	-2.915	-2.696	61.095	63.418	62.940
4/2/2/0	-1.086	-0.453	-0.558	-2.111	-2.832	-2.689	61.112	62.832	62.541
5/3/2/0	-1.081	-0.602	-0.684	-2.110	-2.619	-2.524	61.282	62.198	61.973
5/4/3/0	-1.020	-0.887	-0.931	-2.110	-2.430	-2.384	61.177	61.898	61.809
8/5/4/0	-1.007	-0.835	-0.823	-2.091	-2.231	-2.252	61.221	61.620	61.610
10/6/5/1	-0.998	-0.871	-0.822	-2.123	-2.208	-2.237	61.217	61.432	61.465
12/8/5/2	-0.990	-0.934	-0.922	-2.136	-2.196	-2.223	61.231	61.343	61.394
14/9/7/2	-0.956	-0.922	-0.913	-2.158	-2.187	-2.199	61.263	61.326	61.370
16/11/7/3	-0.972	-0.946	-0.932	-2.155	-2.174	-2.181	61.308	61.334	61.358
18/12/8/4	-0.955	-0.941	-0.936	-2.149	-2.161	-2.169	61.334	61.343	61.353
20/13/10/4	-0.948	-0.939	-0.933	-2.161	-2.166	-2.170	61.337	61.346	61.356
22/14/11/5	-0.952	-0.943	-0.939	-2.165	-2.167	-2.170	61.354	61.356	61.359
25/16/11/5	-0.947	-0.941	-0.939	-2.164	-2.168	-2.170	61.359	61.359	61.360

Tabelle E.3.4.8: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von H_2CO in der **sadlej-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SCF			-1.358			-1.772			60.768
SD-MRCI			-1.138			-2.048			61.194
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-1.250	-1.180	-1.112	-1.904	-3.551	-3.175	60.869	65.525	64.374
4/2/2/0	-1.253	-1.186	-1.125	-1.910	-3.546	-3.175	60.879	65.524	64.383
6/3/2/0	-1.235	-1.173	-1.106	-1.917	-3.543	-3.169	60.904	65.519	64.396
6/4/3/1	-1.364	-0.812	-0.929	-2.119	-3.716	-3.310	61.144	65.140	64.156
9/5/4/1	-0.938	-0.604	-0.890	-2.377	-3.381	-3.035	61.446	64.581	63.818
11/7/5/1	-0.935	-0.612	-0.908	-2.402	-3.249	-2.953	61.828	64.444	63.690
12/9/6/2	-0.898	-0.736	-1.079	-2.362	-3.106	-2.810	61.950	64.056	63.399
15/9/7/3	-1.101	-0.764	-1.020	-2.375	-2.941	-2.629	62.069	63.583	62.948
17/11/8/3	-0.986	-0.889	-1.177	-2.255	-2.720	-2.485	61.977	62.853	62.359
19/12/9/4	-1.036	-0.990	-1.130	-2.202	-2.405	-2.305	61.776	62.233	61.812
21/14/10/4	-1.043	-1.006	-1.126	-2.156	-2.260	-2.184	61.696	61.975	61.575
23/15/11/5	-1.087	-1.072	-1.128	-2.139	-2.199	-2.121	61.520	61.673	61.394
26/16/11/6	-1.151	-1.128	-1.141	-2.059	-2.075	-2.062	61.282	61.327	61.242

natürliche Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
SD-MRCI			-1.019			-2.156			61.310
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-1.141	-0.983	-1.067	-2.080	-2.226	2.133	60.999	61.283	61.238
4/2/2/0	-1.184	-1.049	-1.047	-2.083	-2.216	-2.157	61.022	61.250	61.196
6/3/2/0	-1.142	-1.000	-1.019	-2.059	-2.178	-2.144	61.250	61.332	61.114
6/4/3/1	-1.102	-1.037	-1.076	-2.056	-2.129	-2.111	61.163	61.291	61.140
9/5/4/1	-1.160	-1.099	-1.063	-2.061	-2.095	-2.133	61.138	61.237	61.193
11/7/5/1	-1.094	-1.037	-1.026	-2.113	-2.146	-2.165	61.175	61.252	61.250
12/9/6/2	-1.073	-1.051	-1.032	-2.138	-2.153	-2.172	61.178	61.222	61.265
15/9/7/3	-1.032	-1.016	-1.015	-2.155	-2.165	-2.167	61.232	61.258	61.277
17/11/8/3	-1.039	-1.015	-1.016	-2.143	-2.156	-2.156	61.275	61.285	61.294
19/12/9/4	-1.052	-1.030	-1.019	-2.136	-2.148	-2.154	61.296	61.299	61.305
21/14/10/4	-1.025	-1.021	-1.024	-2.149	-2.152	-2.154	61.299	61.303	61.307
23/15/11/5	-1.023	-1.020	-1.020	-2.155	-2.156	-2.157	61.307	61.308	61.309
26/16/11/6	-1.023	-1.020	-1.020	-2.155	-2.156	-2.156	61.308	61.309	61.310

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
	$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]		
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-1.141	-0.667	-0.790	-2.080	-2.969	-2.750	60.999	63.945	63.356
4/2/2/0	-1.184	-0.721	-0.762	-2.083	-2.863	-2.722	61.022	63.276	62.898
6/3/2/0	-1.142	-0.700	-0.769	-2.059	-2.453	-2.406	61.250	62.226	61.979
6/4/3/1	-1.102	-1.019	-1.066	-2.056	-2.251	-2.239	61.163	61.832	61.718
9/5/4/1	-1.160	-1.078	-1.033	-2.061	-2.171	-2.221	61.138	61.525	61.522
11/7/5/1	-1.094	-1.012	-0.999	-2.113	-2.180	-2.208	61.175	61.375	61.397
12/9/6/2	-1.073	-1.063	-1.043	-2.138	-2.157	-2.179	61.178	61.263	61.317
15/9/7/3	-1.032	-1.027	-1.028	-2.155	-2.169	-2.172	61.232	61.281	61.306
17/11/8/3	-1.039	-1.018	-1.021	-2.143	-2.159	-2.159	61.275	61.291	61.301
19/12/9/4	-1.052	-1.032	-1.023	-2.136	-2.148	-2.154	61.296	61.300	61.306
21/14/10/4	-1.025	-1.023	-1.023	-2.149	-2.151	-2.154	61.299	61.303	61.308
23/15/11/5	-1.023	-1.021	-1.024	-2.155	-2.156	-2.158	61.307	61.308	61.311
26/16/11/6	-1.023	-1.020	-1.020	-2.155	-2.156	-2.156	61.308	61.309	61.310

Tabelle E.3.4.9: Oktopolmomente und diamagn. Suszeptibilität von H_2CO in der **cc-pVTZ-Basis**

SCF-Orbitale									
		$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]	
SCF			-0.743			-1.981			60.570
SD-MRCI			-0.490			-2.298			60.707
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-0.499	-0.026	-0.235	-2.418	-2.863	-2.664	60.881	62.245	61.849
4/2/2/0	-0.475	-0.040	-0.252	-2.455	-2.860	-2.648	60.981	62.246	61.819
5/3/2/0	-0.210	0.075	-0.240	-2.582	-2.895	-2.631	61.340	62.301	61.759
6/3/2/0	-0.250	0.072	-0.253	-2.658	-2.907	-2.624	61.403	62.304	61.749
8/5/3/0	-0.313	-0.118	-0.403	-2.629	-2.808	-2.457	61.533	61.994	61.352
10/6/5/1	-0.215	-0.217	-0.484	-2.574	-2.636	-2.443	61.602	61.771	61.070
12/8/6/2	-0.312	-0.279	-0.453	-2.525	-2.551	-2.382	61.521	61.560	60.922
15/9/7/3	-0.393	-0.402	-0.489	-2.424	-2.442	-2.342	61.318	61.338	60.840
16/10/7/3	-0.374	-0.392	-0.481	-2.398	-2.410	-2.334	61.252	61.260	60.815
18/11/8/3	-0.370	-0.385	-0.497	-2.386	-2.404	-2.322	61.201	61.206	60.798
19/13/10/4	-0.466	-0.457	-0.503	-2.350	-2.363	-2.311	61.056	61.061	60.771
21/15/11/5	-0.486	-0.469	-0.504	-2.327	-2.338	-2.303	60.973	60.974	60.751
23/16/12/7	-0.475	-0.465	-0.498	-2.320	-2.329	-2.301	60.959	60.952	60.743
25/18/14/7	-0.456	-0.461	-0.485	-2.309	-2.314	-2.299	60.897	60.891	60.732
27/20/15/8	-0.467	-0.472	-0.486	-2.305	-2.308	-2.298	60.864	60.858	60.724
28/22/17/9	-0.498	-0.499	-0.489	-2.290	-2.292	-2.297	60.819	60.814	60.718
31/23/18/10	-0.494	-0.493	-0.490	-2.294	-2.294	-2.298	60.735	60.733	60.710

natürliche Orbitale									
		$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]	
SD-MRCI			-0.423			-2.365			60.709
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-0.487	-0.323	-0.487	-2.372	-2.465	-2.276	60.635	60.983	60.880
4/2/2/0	-0.533	-0.405	-0.420	-2.363	-2.442	-2.288	60.645	60.939	60.828
5/3/2/0	-0.517	-0.373	-0.376	-2.359	-2.432	-2.276	60.856	60.917	60.629
6/3/2/0	-0.484	-0.360	-0.414	-2.336	-2.417	-2.308	60.888	60.935	60.614
8/5/3/0	-0.433	-0.398	-0.450	-2.329	-2.375	-2.296	60.799	60.836	60.576
10/6/5/1	-0.442	-0.421	-0.427	-2.340	-2.352	-2.344	60.734	60.777	60.619
12/8/6/2	-0.440	-0.431	-0.449	-2.355	-2.361	-2.353	60.719	60.743	60.640
15/9/7/3	-0.415	-0.409	-0.428	-2.359	-2.365	-2.357	60.730	60.743	60.657
16/10/7/3	-0.420	-0.414	-0.427	-2.358	-2.363	-2.357	60.725	60.737	60.663
18/11/8/3	-0.423	-0.416	-0.433	-2.359	-2.363	-2.354	60.719	60.727	60.669
19/13/10/4	-0.432	-0.423	-0.422	-2.353	-2.356	-2.359	60.699	60.706	60.678
21/15/11/5	-0.438	-0.429	-0.425	-2.349	-2.352	-2.358	60.687	60.693	60.683
23/16/12/7	-0.432	-0.427	-0.423	-2.359	-2.361	-2.363	60.692	60.696	60.693
25/18/14/7	-0.429	-0.428	-0.424	-2.361	-2.362	-2.363	60.690	60.694	60.698
27/20/15/8	-0.429	-0.427	-0.426	-2.361	-2.362	-2.364	60.695	60.697	60.702
28/22/17/9	-0.424	-0.424	-0.423	-2.364	-2.365	-2.365	60.702	60.703	60.706
31/23/18/10	-0.423	-0.423	-0.423	-2.364	-2.364	-2.364	60.706	60.707	60.708

natürliche primäre Orbitale / SCF-artige sekundäre Orbitale									
		$\Omega^{(0)}_{zzz}$ [a.u.]			$\Omega^{(0)}_{xxz}$ [a.u.]			$\langle r^2\rangle_e$ [a.u.]	
prim. Orb.	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR	primär	A_k	BSR
3/2/2/0	-0.487	0.081	-0.164	-2.372	-2.875	-2.655	60.635	62.234	61.836
4/2/2/0	-0.533	-0.114	-0.211	-2.363	-2.864	-2.694	60.645	61.864	61.589
5/3/2/0	-0.517	-0.332	-0.421	-2.359	-2.636	-2.519	60.856	61.297	61.028
6/3/2/0	-0.484	-0.211	-0.323	-2.336	-2.565	-2.487	60.888	61.279	61.000
8/5/3/0	-0.433	-0.281	-0.351	-2.329	-2.443	-2.394	60.799	60.969	60.795
10/6/5/1	-0.442	-0.382	-0.388	-2.340	-2.360	-2.365	60.734	60.823	60.718
12/8/6/2	-0.440	-0.419	-0.438	-2.355	-2.371	-2.376	60.719	60.772	60.701
15/9/7/3	-0.415	-0.397	-0.412	-2.359	-2.370	-2.371	60.730	60.759	60.694
16/10/7/3	-0.420	-0.409	-0.418	-2.358	-2.367	-2.367	60.725	60.749	60.689
18/11/8/3	-0.423	-0.414	-0.427	-2.359	-2.368	-2.365	60.719	60.738	60.690
19/13/10/4	-0.432	-0.421	-0.422	-2.353	-2.358	-2.364	60.699	60.714	60.695
21/15/11/5	-0.438	-0.427	-0.422	-2.349	-2.353	-2.360	60.687	60.697	60.692
23/16/12/7	-0.432	-0.426	-0.421	-2.359	-2.361	-2.363	60.692	60.697	60.697
25/18/14/7	-0.429	-0.427	-0.422	-2.361	-2.362	-2.364	60.690	60.694	60.700
27/20/15/8	-0.429	-0.426	-0.425	-2.361	-2.362	-2.364	60.695	60.697	60.703
28/22/17/9	-0.424	-0.424	-0.423	-2.364	-2.365	-2.365	60.702	60.704	60.706
31/23/18/10	-0.423	-0.423	-0.423	-2.364	-2.364	-2.365	60.706	60.707	60.708

Literaturverzeichnis

[1] J.-P. Malrieu, J. Mol. Struct. 424, 83 (1998)

[2] W. Wenzel, K. G. Wilson, Phys. Rev. Letters 69, 800 (1992)

[3] P. O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1474 (1955).

[4] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, revised 1st edition, McGraw-Hill, New York 1989, S. 153-159 & 180-190

[5] C. C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951); C. C. J. Roothaan, P. S. Bagus, Methods Comput. Phys. 2, 47 (1963)

[6] A. C. Wahl, J. Chem. Phys. 41, 2600 (1964)

[7] A. D. McLean, M. Yoshimine, Int. J. Quantum Chem. Symp. 1, 313 (1967)

[8] F. Grimaldi, A. Lecourt, C. Moser, Int. J. Quantum Chem. Symp. 1; 153 (1967)

[9] I. Shavitt in *Methods of Electronic structure theory*, Modern theoretical chemistry, Vol. 3, ed. H.F. Schaefer III, Plenum Press, New York 1977, S. 189

[10] H.-J. Werner, P. J. Knowles, J. Chem. Phys. 89, 5803 (1988)

[11] E. R. Davidson in *The world of Quantum Chemistry*, ed. R. Daudel, B. Pullmann, Reidel, Dordrecht 1974; S. R. Langloff, E. R. Davidson, Int. J. Quantum Chem. 8, 61 (1974)

[12] P. Szalay and R. J Bartlett. Int J. Quantum Chem. 103, 3600 (1995)

[13] P. O. Löwdin, H. Shull, J. Chem. Phys. 25, 1035 (1956)

[14] C. F. Bender, E. R. Davidson, J. Chem. Phys. 70, 2675 (1966)

[15] C. F. Bender, E. R. Davidson, Phys. Rev. 183, 23 (1969)

[16] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2nd edition, Academic Press, London 1989

[17] A. C. Wahl, G. Das in *Methods of Electronic Structure* Theory, H. F. Schaefer III (Editor), Plenum, New York 1977. S. 51

[18] R. Shepard in *Ab initio methods in quantum chemistry - part I*, Advances in chemical physics, Vol. LXVII, ed. K. P. Lawley, John Wiley & Sons, Chichester 1987, S. 63

[19] B. O. Roos, P. R. Taylor, P.E.M. Siegbahn, Chem Phys. 48, 157 (1980)

[20] B. Levy, G. Berthier, Intern. J. Quantum Chem. 2, 307 (1968)

[21] P. O. Löwdin in *Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics*, p. 255, ed. C. H. Wilcox, John Wiley & Sons, New York 1966

[22] P. O. Löwdin, Int. J. Quant. Chem. 55, 77 (1995)

[23] E. A. Hyllerass, B. Undheim, Z. Physik 65, 759 (1930); J. K. L. MacDonald, Phys. Rev. 43, 830 (1933)

[24] P. O. Löwdin, J. Mol. Spec. 10, 12 (1963)

[25] S. Iwata, K. F. Freed, Chem. Phys. 11. 433 (1975)

[26] B. H. Brandow in *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course 36*, ed. C. Bloch, Academic, New York 1966; B. H. Brandow, Rev. Mod. Phys. 39, 771 (1967)

[27] I. Lindgren, J. Morrison, Atomic Many-Body Theory, 2nd edition, Chapt. 9, Springer, New York 1986.

[28] B. H. Brandow, Int. J. Quant. Chem. 15, 207 (1979)

[29] I. Lindgren, J. Phys. B 7, 2441 (1974); I. Lindgren, Int. J. Quant. Chem. Symp. 12, 33 (1978)

[30] V. Kvasnička, Czech. J. Phys. B 24,605 (1974); V. Kvasnička, Phys. Rev. A 12,1157 (1975); V. Kvasnička, Czech. J. Phys. B 25,371 (1975); V. Kvasnička, Czech. J. Phys. B 27,599 (1977); V. Kvasnička, Adv. Chem. Phys. 36,345 (1977);

[31] G. Hose, U. Kaldor, J. Phys. B 12, 3827 (1979); G. Hose, U. Kaldor, Phys. Scr. 21, 357 (1980); G. Hose, J. Chem. Phys. 84, 4505 (1985)

[32] G. Hose in *Many Body Methods in Quantum Chemistry*, p. 42, ed. U. Kaldor, Springer, Berlin 1989

[33] L. Meissner, K. Jankowski, Int. J. Quant. Chem. 36, 705 (1989)

[34] L. Meissner, R. Bartlett, J. Chem. Phys. 91, 4800 (1989)

[35] U. Kaldor, Int. J. Quant. Chem. 28, 103 (1985)

[36] M. G. Sheppard, K. F. Freed, J. Chem. Phys. 75, 4507 (1980)

[37] M. G. Sheppard, K. F. Freed, J. Chem. Phys. 75, 4525 (1980)

[38] K. F. Freed in *Many Body Methods in Quantum Chemistry*, p. 1, ed. U. Kaldor, Springer, Berlin 1989

[39] H. Sun, K. F. Freed, M. F. Herman, D. L. Yeager, J. Chem Phys. 72, 4158 (1980); Y. S. Lee, H. Sun, M. G. Sheppard, K. F. Freed, J. Chem. Phys. 73, 1472 (1980)

[40] X.-C. Wang, K. F. Freed, J. Chem. Phys. 86, 2899 (1987)

[41] X.-C. Wang, K. F. Freed, J. Chem. Phys. 91, 1142 (1989)

[42] W. C. Swope, Y. Lee, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 70, 947 (1979)

[43] A. W. Kanzler, K. F. Freed, J Chem: Phys. 94, 3779 (1990)

[44] R. L. Graham, K. F. Freed, J. Chem. Phys. 96, 1304 (1992)

[45] C. H. Martin, R. L. Graham, K. F. Freed, J. Chem. Phys. 99, 7833 (1993)

[46] H. Sun, F. F. Freed, J. Chem. Phys. 88, 2659 (1988)

[47] H. Sun, Y. S. Lee, F. F. Freed, Chem. Phys. Letters 150, 529 (1988)

[48] B. O. Roos, P. Linse, P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, Chem. Phys. 66, 197 (1982)

[49] K. Anderson, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. Sadlej, K. Wolinski, J. Chem. Phys. 94, 5483 (1990)

[50] K. Anderson, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, J. Chem. Phys. 96, 1218 (1992)

[51] K. Anderson, Theor. Chim. Acta 91, 31 (1995)

[52] J. P. Finley, Chem. Phys. Letters 283, 277 (1998)

[53] K. Anderson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, V. Kellö, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, J. Noga. J. Olson, B. O. Roos, A. J. Sadlej, P. E. M. Siegbahn, M. Urban, P.-O. Widmark, MOLCAS2, Theor. Chemistry Center, Univ. of Lund, 1992

[54] H.-J. Werner, Molecular Physics 89, 645 (1996)

[55] MOLPRO ist ein Programmenpaket von H.-J. Werner und P.J. Knowles mit Beiträgen von J. Almlöf, R.D. Amos, A. Bernig, C. Hampel, R. Lindh, W. Meyer, A. Nicklass, P. Palmieri, K. A. Peterson, R. M. Pitzer, H. Stoll, A. J. Stone und P. R. Taylor, Inst. f. Theor. Chemie, Univ. Stuttgart.

[56] P. Å. Malmqvist, Chem. Phys. Letters 241, 429 (1995)

[57] Z. Gershgorn, I. Shavitt, Int. J. Quant. Chem. 2, 751 (1968)

[58] W. Wenzel, M. M. Steiner, K. G. Wilson, Int. J. Quantum Chem. 70, 147 (1998)

[59] I. Shavitt, Chem. Phys. Letters 192, 135 (1992)

[60] C.F. Jackels, I. Shavitt, Theoret. Chim. Acta 58, 81 (1981)

[61] P.J. Hay, J. Chem Phys. 59, 2468 (1973)

[62] B. Engels, Chem. Phys. Letters 179, 398 (1991)

[63] H.U. Suter, B. Engels, J. Chem. Phys 100, 2936 (1994)

[64] P. Bündgen, F. Grein. A. J. Thakkar, J. Mol. Struc. 334, 7 (1995)

[65] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, Theor. Chim. Acta 35, 33 (1974)

[66] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, Theor. Chim. Acta 39, 217 (1975)

[67] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, W. Butscher, Mol. Phys. 35 771 (1978)

[68] W. Wenzel, M. M. Steiner, J. Chem. Phys. 108, 4714 (1998)

[69] W. Wenzel. M. M. Steiner, K. G. Wilson, Int. J. Quantum Chem. Symp. 30, 1325-1330 (1996)

[70] K. Anderson, B. O. Roos, Int. J. Quant. Chem. 45, 591 (1993)

[71] A. D. Buckingham, Adv. Chem. Phys. 12, 107 (1967)

[72] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig 1937; R. P. Feybman, Phys. Rev. 41, 721 (1939)

[73] K. Raghavachari, A. Pople, J. Quant. Chem. 20, 1067 (1981)

[74] : Hinchliffe, *Ab initio determination of molecular properties*, IOP Publishing Ltd, Bristol 1987

[75] A. L. McCellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Vol. 3, Rahara, El Cerrito CA 1989

[76] D. Feller, J. Chem. Phys. underline98, 7059 (1993)

[77] M. Urban, A. Sadlej, Theor. Chim. Acta 78, 189 (1990)

[78] St. Klein, E. Kochanski, A. Strich, A. Sadlej, Theor. Chim. Acta 94, 75 (1996)

[79] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 157, 479 (1989); R. J. Bartlett, J. Phys. Chem. 93, 1697 (1989): T. J. Lee, A. P. Rendell, P. R. Taylor J. Phys Chem 94, 5463 (1990)

[80] D. Feller, E. R. Davidson, J. Comp. Phys. 74, 3977 (1981)

[81] W. Wenzel, J. Quant. Chem. 70, 613 (1998)

[82] A. Balková, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 99, 7907 (1993)

[83] S. Wilson, *Electron correlation in molecules*, Oxford University Press, Oxford 1984, S. 167

[84] S. Wilson in *Ab initio methods in quantum chemistry - part I*, Advances in chemical physics, Vol. LXVII, ed. K. P. Lawley, John Wiley & Sons, Chichester 1987, S. 439

[85] E. R. Davidson., B. Feller, Chem. Rev. 86, 681 (1986)

[86] C. F. Bunge, Physica Scripta 21, 328 (1980).

[87] J. Clementi, Chem. Phys. 38, 2248 (1963). J. Clementi, Chem: Phys. 40, 1944 (1964). E. Clementi Tables of atomic functions, Supplement to IBM J. Res. Develop. 9, 2(1965)

[88] A. D. McLean, M. Yoshimine, Tables of linear molecule wave functions, Supplement to IBM J. Res. Develop. 12, 206 (1968).

[89] S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 67, 5973 (1977)

[90] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A200, 542 (1950).

[91] T. H. Dunning Jr.; P. J. Hay, in Methods of Electronic Structure Theory, H. F. Schaefer III (Editor), Plenum, New York 1977, S. 1

[92] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, (Editors), Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, Elsevier, Amsterdam, 1984

[93] A. D. McLean, J. Chem. Phys. 32, 1595 (1960)

[94] S. Obara, A. Saika, J. Chem. Phys. 84 (7), 3963 (1986)

[95] S. Huzinaga, J. Chem: Phys. 42, 1293 (1965).

[96] A. J. H. Wachters, J. Chem. Phys. 52, 1033 (1970)

[97] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 53 (7), 2823 (1970)

[98] R. P. Hosteny, R. R. Gilman, T. H. Dunning, A. Pipano, I. Shavitt, Chem. Phys. Lett. 7, 325 (1970)

[99] C. Roetti, E. Clementi, J. Chem. Phys. 60, 4725 (1974).

[100] B. O. Roos, A. J. Sadlej, Chem. Phys. 94, 43 (1985).

[101] A. J. Sadlej, Coll Czech Chem Commun 53, 1995 (1988).

[102] A. J. Sadlej, Theor. Chim. Acta 79, 123 (1991).

[103] A. J. Sadlej, Theor. Chim. Acta 81, 45 (1991).

[104] A. J. Sadlej, Theor. Chim. Acta 81, 339 (1992).

[105] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989)

[106] R. A. Kendall, T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 96, 6796 (1992).

[107] D. E. Woon and T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 98, 1358 (1993).

[108] D. E. Woon, T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 100, 2975 (1994).

[109] D. E. Woon and T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 103 , 4572 (1995).

[110] J. des Cloizeaux, Nucl. Phys. 20, 321 (1660)

[111] B. H. Brandow in *Effective Interactions and Operators in Nuclei*, Lecture Notes in Physics, Vol 40, ed. B. R. Barret, Springer, Berlin 1975

[112] P. Durand, J.-P. Malrieu in *Ab initio methods in quantum chemistry - part I*, Advances in chemical physics, Vol. LXVII, ed. K. P. Lawley, John Wiley & Sons, Chichester 1987

[113] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, 2. Auflage, Teubner-Studienbücher Chemie, Stuttgart 1992

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die an der Entstehung und Durchführung dieser Arbeit Anteil teilgenommen haben.

Insbesondere danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Wenzel für die Themenstellung und für die vielen Diskussionen, denen wichtige Impulse für meine Arbeit entsprungen sind. Ohne die Bereitstellung seines Quantenchemie-Programmpaketes wäre die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.
Desgleichen danke ich auch Herrn Dr. Matthew Steiner, von dem das Hartree-Fock-Programm stammt.

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn Professor Dr. Hellmut Keiter für seine Unterstützung und sein Interesse am Zustandekommen dieser Arbeit. Er ermöglichte es mir, trotz meiner zwischenzeitlichen Lehrerausbildung kontinuierlich an meiner Dissertation zu arbeiten.

Weiterhin bin ich Herrn apl. Prof. Dr. Joachim Stolze, Dr. Frank Stephan, Magnus Rosenberg, Philipp Stampfuß und allen anderen Mitgliedern des Lehrstuhls "Theoretische Physik I" für die kollegiale Atmosphäre sowie ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft zu Dank verpflichtet.
Philipp Stampfuß hat zudem die mühevolle Aufgabe übernommen, diese Arbeit korrekturzulesen.

Nicht zuletzt möchte ich mich besonders bei meinen Eltern bedanken, die mir stets - vor allem auch in Zeiten privater Turbulenz - beim Erstellen dieser Arbeit eine große Unterstützung waren.