

# Praktikumskurs „post-SCF-Rechnungen“

## Lernziele:

- Sie können post-SCF-Rechnungen durchführen
- Sie verstehen qualitativ was post-SCF-Rechnungen sind, wo sie relativ zu anderen Methoden einzuordnen sind und wann sie erforderlich sind

## Testen Sie Ihr Wissen nach dem Kurs mit der Beantwortung der folgenden Fragen:

- Welche Energieterme werden in einer Ein-Elektronen-Methode vernachlässigt?
- Ein Orbital ist eine Funktion von wieviele Variablen? Anderer Name für Orbital?
- Wodurch ist der Unterschied zwischen der experimentellen Energie und der SCF-Energie (mit kompletter Basis) bedingt?
- Was ist eine Konfiguration, was ein Zustand?
- Was verstehen wir unter ionischen bzw. kovalenten Resonanzstrukturen (am Beispiel  $H_2$ )?
- Stehen die ionischen und die kovalenten Resonanzstrukturen in SCF in einem ausgeglichenen Verhältnis (am Beispiel  $H_2$ )?
- Falls nicht, wie könnte man dieses verbessern (am Beispiel  $H_2$ )?
- Was bedeuten die Abkürzungen CI, MP2, MP4 und CCSD?
- Was ist das ungefähre „Scaling“ von HMO, SCF, MP2 und MP4?
- Was ist der Unterschied zwischen MP4(SDQ) und MP4(SDTQ)?
- Würden Sie MP4(SDTQ) verwenden, um das Dipolmoment eines Steroids zu berechnen?
- Würden Sie HF/6-31G\*\* verwenden, um die Rotationsbarriere einer Doppelbindung zu berechnen?
- Würden Sie HF/6-311+G(d,p) verwenden für die Berechnung eines UV-Spektrums?

Einige Beispiele, wo SCF genügt, bzw. eher eine post-SCF-Rechnung nötig ist:

Eigenschaft	SCF	post-SCF
Rotationsbarriere um Einfachbindung	X	
Rotationsbarriere um Mehrfachbindung		X
Struktur/Konformation	X	
Grundzustandseigenschaften, wie Dipol-, Quadrupolmomente	X	
Ionenreaktionen	X	
Übergangszustände (vor allem radikalische)		X
UV/VIS-Spektren		X
IR-, MW-Spektren	X	
Zwischenmolekulare Wechselwirkungen		X

# aug-cc-pCVXZ Basis Sets

augmented - correlation consistent - polarized Core-Valence X Zeta

X = D (Double), T (Triplet), Q (Quadruplet), 5, 6

Examples: cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, d-aug-cc-pCV6Z

- augmented: additional diffuse basis functions, e.g. for anions or intermolecular interactions; aug: one set of diffuse s, p, d,... functions, d-aug (doubly-augmented) 2 sets, t-aug (triply-augmented) 3 sets etc.
- correlation consistent: basis sets are increased in a way, such that a well balanced improvement of SCF- and correlation-energy occurs.
- Valence: only correlation of valence electrons is considered for construction of the basis
- Core-Valence: correlation of both valence- and core-electrons is considered
- X: size of the “fundamental” basis, e.g Double-Zeta -> D
- Z: stands for Zeta, i.e. the greek letter ζ

Resultats and information about the quality of these basis sets is given in the following references:

- I. T. H. Dunning, *J.Chem.Phys.* **90**, 1007 (1989); cc-pVXZ for H and B to Ne
- II. R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J.Chem.Phys.* **96**, 6796 (1992); do. aug
- III. D. E. Woon, T. H. Dunning, *J.Chem.Phys.* **98**, 1358 (1993); aug-cc-pVXZ for Al to Ar
- IV. D. E. Woon, T. H. Dunning, *J.Chem.Phys.* **100**, 2975 (1994); multiply-augmented
- V. D. E. Woon, T. H. Dunning, *J.Chem.Phys.* **103**, 4572 (1995); cc-pCVXZ for B to Ne
- VI. A. K. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **388**, 339 (1996); cc-pV6Z for B to Ne
- VII. K. A. Peterson, T. H. Dunning, *J.Chem.Phys.* **102**, 2032 (1995); HF-dimer
- VIII. K. A. Peterson, T. H. Dunning, *J.Chem.Phys.* **106**, 4119 (1997); CH<sub>n</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>n</sub>
- IX. D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning, *J.Chem.Phys.* **109**, 2233 (1998); Ar-H<sub>2</sub>, Ar-HCl
- IX. A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning, *J.Chem.Phys.* **110**, 7667 (1999); for Ga to Kr
- X. A. K. Wilson, T. H. Dunning, *J.Chem.Phys.* **106**, 8718 (1997)
- XI. K. A. Peterson, T. H. Dunning, *J.Phys.Chem.A* **106**, 6280 (1997)
- XII. K. A. Peterson, A. K. Wilson, D. E. Woon, T. H. Dunning, *Theor.Chem.Acc.* **97,251** (1997)
- XIII. T. van Mourik, A. K. Wilson, T. H. Dunning, *Mol.Phys.* **96**, 529 (1999); rare gases
- X. T. H. Dunning, K. A. Peterson, A. K. Wilson, *J.Chem.Phys.* **114**, 9244 (2001); Al to Ar revisited