

**BAĞLANMIŞ KÜME YÖNTEMLERİ İÇİN
YERELLEŞTİRİLMİŞ DOĞAL ORBİTALLER**

**LOCALIZED PAIR NATURAL ORBITALS FOR
COUPLED-CLUSTER METHODS**

ALİ KAAAN UYAR

PROF. DR. UĞUR BOZKAYA

Tez DanıŐmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öđretim ve Sınav Yönetmeliđinin

Kimya Anabilim Dalı için öngördüđü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıŐtır.

2023

ÖZET

BAĞLANMIŞ KÜME YÖNTEMLERİ İÇİN YERELLEŞTİRİLMİŞ DOĞAL ORBİTALLER

Ali Kaan Uyar

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Uğur BOZKAYA

Ocak 2023, 108 sayfa

Kimyasal sistemlerin moleküler özelliklerinin hesaplanmasında kullanılan pertürbatif üçlü uyarılmalar içeren tekli ve ikili uyarılmış bağlanmış küme yönteminin [Coupled-Cluster Singles and Doubles with Perturbative Triples, CCSD(T)] oldukça doğru sonuçlar sağladığı bilinmektedir. Lokalize yaklaşımlardan olan yerel dolu orbitaller için doğal boş orbitaller (Localized Pair Natural Orbitals, LPNO) yaklaşımı ile CCSD(T) yöntemindeki maliyet ve hesaplama süresi azaltılabilir. Bu yaklaşım kullanılarak yapılan çalışmalar literatürde mevcuttur. Makromoleküler düzeye çıkmak için LPNO yaklaşımı, moleküler parçalama (Molecular Fragmentation, MF) yaklaşımları ile birleştirilebilir. Bu çalışmada LPNO-CCSD ve LPNO-CCSD(T) yöntemleri ile moleküler fragmantasyon yaklaşımı birlikte kullanılarak büyük moleküler sistemlerin özelliklerinin yüksek doğruluk ve verimlilikte hesaplanması amaçlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: LPNO, CCSD(T), Moleküler Fragmantasyon

ABSTRACT

LOCALIZED PAIR NATURAL ORBITALS FOR COUPLED-CLUSTER METHODS

Ali Kaan Uyar

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Uğur BOZKAYA

January 2023, 108 pages

It is known that Coupled-Cluster Singles and Doubles with Perturbative Triples, [CCSD(T)], which is used to calculate the molecular properties of chemical systems, provide very accurate results. The computational cost and time of the CCSD(T) method can be reduced with the Localized Pair Natural Orbitals (LPNO) approach. Previous studies that using this approach are available in the literature. To reach the macromolecular level, the LPNO approach can be combined with molecular fragmentation (MF) approaches. This study is aimed to calculate the properties of large molecular systems with high accuracy and efficiency by using LPNO-CCSD and LPNO-CCSD(T) methods and molecular fragmentation approach together.

Keywords: LPNO, CCSD(T), Molecular Fragmentation

TEŞEKKÜR

Biraz ufkum açılsın diye başladığım lisansüstü eğitimim boyunca hiçbir yerde bulamayacağım, ufkumun ötesinde kıymetli bilgileri öğreten, bana hem eğitim hem de hayat hakkında yol gösteren danışmanım ve hocam Prof. Dr. Uğur Bozkaya'ya en içten saygılarımı sunarım. Hayatımda beni gerçekten sevdiklerini bildiğim, bana her zaman güven duyan ve destekleyen biricik ailem: annem Fatma Uyar'a, babam Hüseyin Uyar'a, kardeşlerim Furkan Yaşar Uyar'a ve Hasan Uyar'a sevgilerimi sunarım. Lisansüstü eğitimim ve çalışmam boyunca bana destek olan ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Yavuz Alagöz'e ve Betül Ermiş'e; hocalarım Dr. Abdurrahman Atalay'a ve Aslı Ünal'a, tezimi daha taslak halindeyken dikkatlice okuyup değerli yorumlarını esirgemeyen, bana tez için motivasyon veren çalışma arkadaşım Göksu Akyıldırım'a, güler yüzlü çalışma arkadaşım Jamileh Salimi'ye, çalışma arkadaşım Hüseyin Eskihoran'a ve yardımlarından dolayı çalışma arkadaşım Berfin Kelahmetoğlu'na, beni çalışmalarım boyunca anlayışla ve sabırla karşılayan oda arkadaşım Gökhan Dündar'a teşekkür ederim.

* * *

Bu tezde yer alan nümerik hesaplamaların büyük bir kısmı TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

* * *

Bu tez 120Z743 no.lu TÜBİTAK-COST projesi desteğiyle gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. YÖNTEM	5
2.1. Yoğunluk Fit Edilmesi.....	5
2.2. Doğal Yardımcı Baz Fonksiyonları	7
2.3. Bağlanmış Küme Teorisi	9
2.4. Spinsiz Kapalı-Kabuk CCSD Denklemleri	10
2.4.1. Tekli Uyarılma ve İkili Uyarılma Katsayıları Denklemleri	11
2.4.2. CCSD Enerjisi	14
2.5. Dolu Orbital Çiftlerine Göre Doğal Boş Orbitaler	15
2.6. Spinsiz Kapalı-Kabuk LPNO-CCSD	17
2.6.1. Tekli ve İkili Uyarılma Katsayıları Denklemleri	19
2.6.2. LPNO-CCSD Enerjisi	23
2.6.3. LPNO-CCSD Uygulama Adımları	24
2.7. LPNO Yaklaşımıyla Pertürbatif Üçlü Uyarılma (T) Katkısı.....	26
2.8. Doğrusal Ölçekli Sistemik Moleküler Parçalama Yöntemi	27
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	30
3.1. MO ve PNO Boş Orbital Sayıları	30
3.2. LPNO-CCSD ve LSSMF-LPNO-CCSD Karşılaştırmaları	31
3.3. CCSD ve LPNO-CCSD Karşılaştırmaları	34
3.4. LPNO-CCSD(T) Doğruluk Karşılaştırması	36
3.5. NAF Yaklaşımı Karşılaştırmaları	39

4. SONUÇ	41
5. KAYNAKLAR	44
EKLER.....	50
ÖZGEÇMİŞ	93



ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 3.1. C_nH_{2n+2} (n=1-10) alkan serisi için DF-CCSD/cc-pVTZ ve LPNO-CCSD/cc-pVTZ seviyesinde, boş orbital sayıları karşılaştırması... 30
- Şekil 3.2. C_nH_{2n+2} (n=1-10) alkan serisi için DF-CCSD/cc-pVTZ ve LPNO-CCSD/cc-pVTZ seviyesinde, tek çekirdek işlemcide gerçekleştirilen zaman karşılaştırması 34



ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 3.1. C_nH_{2n+2} ($n=11-19$) alkan serisi için LPNO-CCSD/cc-pVTZ ve LSSMF(3,2)-LPNO-CCSD/cc-pVTZ seviyesinde gerçekleştirilen enerji hesabı ve hata değerleri. LSSMF(3,2), 3 bağlı grup ve 2 bağlı olmayan gruplar arasındaki etkileşimlerin dahil edildiği LSSMF seviyesi..... 31
- Çizelge 3.2. C_nH_{2n+2} ($n=20-30$) alkan serisi için LPNO-CCSD/cc-pVTZ ve LSSMF(5,2)-LPNO-CCSD/cc-pVTZ seviyesinde gerçekleştirilen enerji hesabı ve hata değerleri. LSSMF(5,2), 5 bağlı grup ve 2 bağlı olmayan gruplar arasındaki etkileşimlerin dahil edildiği LSSMF seviyesi..... 32
- Çizelge 3.3. $C_{50}H_{102}$ alkan izomerleri Pentakontan, 9-ter-bütül-11-heptil-10-hekzil-11-oktil-10-pentilkosan, 8,14-Dietil-9-heptil-13-hekzil-10,15-dimetil-11-pentil-12-propiltrikosan, için sırasıyla LPNO-CCSD/cc-pVDZ ve LSSMF(6,2)-LPNO-CCSD/cc-pVDZ seviyesinde gerçekleştirilen enerji hesabı ve hata değerleri. LSSMF(6,2), 6 bağlı grup ve 2 bağlı olmayan gruplar arasındaki etkileşimlerin dahil edildiği LSSMF seviyesi..... 33
- Çizelge 3.4. Alkan molekülleri ile yapılan LPNO-CCSD ve LSSMF(5,2)-LPNO-CCSD enerji hesaplamaları için süre karşılaştırması. 33
- Çizelge 3.5. C_nH_{n+2} ($n=1-15$) alkan serisi için LPNO-CCSD/cc-pVTZ ve CCSD/cc-pVTZ seviyesinde enerji karşılaştırması. 35
- Çizelge 3.6. Çeşitli moleküller için LPNO-CCSD/cc-pVTZ ve CCSD/cc-pVTZ seviyesinde enerji karşılaştırması. 36

Çizelge 3.7. C_nH_{n+2} ($n=1-10$) alkan serisi için LPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ ve CCSD(T)/cc-pVTZ/cc-pVTZ seviyesinde enerji karşılaştırması.....	37
Çizelge 3.8. C_nH_{2n+2} $n=1-10$ karbon sayılı alkan molekülleri için enerji karşılaştırmaları	38
Çizelge 3.9. C_nH_{2n+2} ($n=1-15$) alkan serisi için LPNO-CCSD yönteminde cc-pVDZ-RI yardımcı baz setiyle,Doğal Yardımcı Baz Fonksiyonları (NAF) uygulanmamış ve 10^{-2} kesme kriteri NAF uygulanmış baz seti sayıları yüzde olarak karşılaştırılması	39
Çizelge 3.10. $C_{50}H_{102}$ alkan molekülünün 3 izomeri sırasıyla Pentakontan, 9-ter-bütil-11-heptil-10-hekzil-11-oktil-10-pentilkosan, 8,14-Dietil-9-heptil-13-hekzil-10,15-dimetil-11-pentil- 12-propiltrikosan, için LPNO-CCSD yönteminde cc-pVDZ-RI yardımcı baz setiyle,Doğal Yardımcı Baz Fonksiyonları (NAF) uygulanmamış ve 10^{-2} kesme kriteri NAF uygulanmış yardımcı baz seti sayıları yüzde olarak karşılaştırılması	40

KISALTMALAR

Kısaltmalar

AO	Atomik Orbital (<i>Atomic Orbital</i>)
CC	Bağlanmış Küme Teorisi (<i>Coupled-Cluster Theory</i>)
CCSD	Tekli ve İkili Uyarılmış Bağlanmış Küme Teorisi (<i>Coupled-Cluster Singles and Doubles Theory</i>)
CCSD(T)	Pertürbatif Üçlü Uyarılma Katkılarını içeren Tekli ve İkili Uyarılmış Bağlanmış Küme Teorisi (<i>Coupled-Cluster Singles and Doubles with Perturbative Triples Theory</i>)
DF	Yoğunluk Fit Edilmesi (<i>Density-Fitting</i>)
DLPNO	Alan Temelli Yerel Doğal Orbital Çifti (<i>Domain Based Local Pair Natural Orbital</i>)
ERI	Elektron İtme İntegrali (<i>Electron Repulsion Integral</i>)
LPNO	Yerel Dolu Orbital Çiftlerine Göre Doğal Boş Orbital (<i>Local Pair Natural Orbital</i>)
LSSMF	Doğrusal Ölçekli Sistemik Moleküler Fragmantasyon (<i>Linear Scaling Systematic Molecular Fragmentation</i>)
MAE	Ortalama Mutlak Hata (<i>Mean Absolute Error</i>)
MF	Moleküler Fragmantasyon (<i>Molecular Fragmentation</i>)

MO	Moleküler Orbital (<i>Molecular Orbital</i>)
MP2	İkinci Dereceden Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi ((<i>2nd Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i>))
NAF	Doğal Yardımcı Baz Fonksiyonları (<i>Natural Auxiliary Functions</i>)
PAO	Yansıtılmış Atomik Orbital (<i>Projected Atomic Orbital</i>)
PNO	Dolu Orbital Çiftlerine Göre Doğal Boş Orbital (<i>Pair Natural Orbital</i>)
SCF	Kendi İçinde Uyumlu Alan Teorisi (<i>Self-Consistent Field Theory</i>)
SMF	Sistemik Moleküler Fragmantasyon (<i>Systematic Molecular Fragmentation</i>)
SVD	Tekil Değer Ayrıştırması (<i>Singular Value Decomposition</i>)
TNO	Üçlü Dolu Orbitalere Göre Doğal Boş Orbital (<i>Triple Natural Orbital</i>)

1. GİRİŞ

İnsanlık, varoluşundan beri doğayı anlamak için çaba göstermiştir. Canlı ve cansız tüm varlıkların davranışları, özellikleri veya etkileşimleri kimya biliminin ışığıyla aydınlatılabilir. Doğada atomik yapılardan başlayıp çok büyük makromoleküler yapılara kadar farklı boyutlarda, çeşitli kimyasal sistemler bulunmaktadır. Bu sistemler deneysel yollarla irdelenebilir, bu doğrultuda incelenmesi planlanan bileşikler laboratuvar ortamında sentezlenebilir. Ne var ki ampirik yöntemlere başvurulmadan da sistem hakkında teorik kimya prensipleri uyarınca fikir sahibi olabilmek de mümkündür. Oktay Sinanoğlu'nun da bir söyleşide belirttiği gibi:

"Bir üçgen çizerek köşelerine kimya, matematik ve fiziği koyarsak, bu üçgenin orta bölgesi bizim alandır (teorik kimya) ... Her şey kimyadır ...", [1]

teorik kimya, matematik ve fizik kurallarıyla kimyasal olayları açıklamayı hedeflemektedir. Günümüzde kimyasal sistemlerin enerjilerinin hesaplanması, kimyasal sistemlerin kararlı geometrilerinin bulunması veya tepkimelerin mekanizmalarının aydınlatılması kimya biliminde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu kimyasal özelliklerin anlaşılmasında teorik kimyanın alt dalı olan hesaplamalı kimya sıklıkla kullanılmaktadır. Hesaplamalı kimya sayesinde doğru yöntemlerle, deneyle ulaşılamayacak verilere ulaşılmakta ve hem zaman hem maliyet açısından verimli araştırmalara olanak sağlanmaktadır. Gelişen teknoloji ve bilgisayar bilimi ile çok daha büyük kimyasal sistemlerin tamamen matematiksel işlemlerle hesaplamalı olarak aydınlatılabileceği açık bir şekilde görülmektedir [2, 3]. Günümüzde bilgisayar bilimi oldukça ilerlemiş olsa da makromoleküler sistemlerin hesaplamasında yetersiz kalmaktadır. Teorik kimya alanındaki yaklaşımlar ve yöntemler geliştirilerek şu anki teknolojinin imkanları dahilinde büyük kimyasal sistemlerin de az hata payı ve yüksek verimlilikte hesaplanması sağlanabilmektedir.

Bir kimyasal sistemin enerjisi hesaplanarak, sistemin bağ enerjisi, sistemin geometrisi ya da tepkimenin mekanizması gibi kimyasal özelliklerin aydınlatılması mümkündür. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözülmesi ile bir kimyasal sistemin enerjisinin bulunabileceği kanıtlanmıştır [4]. Ancak çok elektronlu sistemlerde çok fazla 2. dereceden

diferansiyel denklemin çözülmesi gerektiği için günümüz bilgisayarlarının çok ötesinde bir işlem maliyeti getirmektedir. Çok elektronlu kimyasal sistemin enerjisini ancak yaklaşımlar kullanarak çözmek mümkündür [5]. Problem matematiksel yaklaşımlarla çözülebilecek bir forma getirilmeye çalışılmıştır [6]. Hartree, zamandan bağımsız çok parçacıklı Schrödinger denkleminin çözümü için dalga fonksiyonlarının tek elektron fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edilebileceğini önerir. Bu çarpım Pauli prensibine uymamaktadır [7]. Ayrıca Slater ve Fock bağımsız olarak bu yaklaşımın doğru olmayan taraflarının olduğuna dikkat çekerler [8–10]. Hartree'nin yöntem üzerinde düzeltmeler yapmasıyla Hartree-Fock yaklaşımı doğmuş olur [11]. Bu yaklaşım kullanılarak, yaklaşık elektronik enerji denklemi iteratif olarak çözülebilir ve bu iteratif yöntem kendi içinde uyumlu alan yöntemi adı verilir (Self Consistent Field Procedure, SCF). Hartree-Fock yönteminde her bir elektronun diğer elektronlarla etkileşimi ortalama elektron alanı üzerinden yapılmakta ve bu yaklaşıma ortalama alan (Mean Field) yöntemi de denir. Kimyasal sistemin enerjisi SCF prosedürü ile büyük oranda hesaplanabilmesine rağmen kimyasal açıdan çoğu durumda yetersiz kalmaktadır [5, 12]. Gerçek enerji ile Hartree-Fock enerjisi arasındaki farka ($E_{korelasyon} = E_{tam} - E_{HF}$) korelasyon enerjisi denir. Korelasyon enerjisini hesaplamak için geliştirilen yöntemlere Hartree-Fock ötesi (Post-Hartree-Fock) yöntemleri denir.

Günümüzde hesaplamalı kimya alanında oldukça popüler olan Hartree-Fock ötesi yaklaşımlarından birisi de Bağlanmış Küme Teorisidir (Coupled Cluster Theory, CC). Bağlanmış Küme yöntemleri; doğruluğu yüksek, verimli olarak uygulanabilen yöntemlerdir [13–15]. Moleküler özelliklerin teorik olarak hesaplanmasında oldukça güvenilir olduğunu gösteren birçok bilimsel çalışma bulunmaktadır [13, 16–18]. Bu yöntemlerin en önemli özelliği: Dalga fonksiyonu açılımının üstel terimlerle ifade edilebilmesidir [19]. Üstel yaklaşım, daha yüksek uyarılmaların etkilerini dahil etmenin etkin bir yolunu sunar ve hesaplanan enerjide boyut tutarlılığı (size consistency) sağlar [15].

CC yöntemlerde korelasyona dahil edilen uyarılma sayılarına göre gerçek enerjiye yaklaşılr. Sadece tekli uyarılmaları içeren CC yöntemi (CCS), tekli ve ikili uyarılmaların dahil edildiği CC yöntemi CCSD; tekli, ikili ve üçlü uyarılmaların dahil edildiği CC yöntemi CCSDT ve uyarılmaları sayılarına göre CC yöntemlerinin isimlendirmeleri devam eder. Bütün uyarılmaları içeren CC yöntemi (CCSDTQ...N); Born-Oppenheimer yaklaşımı [6]

ve rölativistik olmayan (non-relativistic) limitler dahilinde sistemin zamandan bağımsız gerçek enerjisini verir [18]. Ancak bütün uyarılmalar ile hesaplama yapmak yüksek hesaplama maliyeti getirdiği ve yüksek derecedeki uyarılmaların enerjiye etkilerinin daha az olmasından dolayı yüksek seviyedeki uyarılmaların katkıları ihmal edilir. Maliyet olarak karşılaştırma yapılacak olursa: CCSD için hesaplama maliyeti $O(N_o^2 N_v^4)$ ve CCSDT için hesaplama maliyeti $O(N_o^2 N_v^6)$ 'dır, burada N_o dolu orbital sayısı ve N_v boş orbital sayısıdır [20]. CCSDT'nin bu büyük hesaplama maliyeti küçük baz setiyle bile hesaplamaları sınırlandırmaktadır. Bu yüzden ikili uyarılmalarından sonrasının ihmal edildiği CCSD, kabul edilebilir hesaplama maliyeti ve kullanılabilirliğiyle ön plana çıkmaktadır [15]. Ancak doğruluk olarak yeterli değildir. Bu nedenle kuantum kimyasında altın standart olarak bilinen, üçlü uyarılmaların pertürbatif olarak eklendiği CCSD(T) yöntemi geliştirilmiştir. CCSD(T)'nin hesaplama maliyeti $O(N_o^2 N_v^5)$ 'dir ve doğruluğu yüksek sonuçlar vermektedir. En önemli dezavantajı ise üçlü uyarılma etkileşimleri pertürbatif olarak elde edildiği için varyasyonel yöntemler gibi gerçek enerjiden her zaman büyük sonuç vereceğini garanti etmez [20].

CCSD kabul edilebilir doğruluğuna rağmen, büyük moleküllere uygulanması çok maliyetlidir [14, 21]. CCSD'nin molekül büyüdükçe hızlı olarak artan hesaplama maliyetini azaltmak için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Yerelleştirme yaklaşımları ile CCSD yöntemi birleştirilerek daha hızlı çalışan ve daha az bellek maliyeti oluşturan hesaplamalar yapmak mümkündür [22, 23]. Yerelleştirme yöntemlerinde orbitallerin yerelleştirilebilmesinden yararlanılmaktadır. Orbitaller yerelleştirildiğinde, birbirine yakın olan orbitaller daha çok etkileşimde, uzak orbitaller ise daha az etkileşimde olur. Bu durum kullanılarak uzak etkileşimler tamamen yok sayılabilir ya da bu etkileşimlerin sayısı azaltılabilir ve çok daha az işlem maliyetiyle yerelleştirme yapılmamış yöntemeye yakın sonuçlar elde edilebilir [22–24].

Yerel Dolu Orbital Çiftlerine Göre Doğal Boş Orbital (Local Pair Natural Orbitals, LPNO) yaklaşımı kullanılarak Tekli ve İkili Bağlanmış Küme yöntemindeki yerel dolu orbital çiftlerinin, boş orbitallerinin sayılarını azaltmak mümkündür. Bu yaklaşımla CCSD'nin $O(N^6)$ olan hesaplama maliyeti $O(N^5)$ hesaplama maliyetine kadar azaltılabilmektedir. Orta ölçekli moleküller için (40-90 atomlu) hesaplama maliyeti yaklaşık olarak SCF

yönteminin hesaplama maliyetinin sadece birkaç katı olabileceği daha önce yapılan bilimsel çalışmalarda gösterilmiştir [21]. Ancak molekülün boyutu çok daha büyüdükçe hesaplama maliyeti doğrusal olarak değil, üstel bir şekilde artmaya devam etmektedir. LPNO yaklaşımı yüksek oranda CCSD'nin hesaplama maliyetini azaltsa bile proteinler ya da polimerler gibi makromoleküllerin hesaplanmasında yetersiz kalmaktadır. LPNO-CC yöntemlerin 20-100 atomlu sistemler için verimli sonuçlar verdiği ancak daha büyük yapılarda yüksek hesaplama maliyetinin oluştuğunu gösteren bilimsel çalışmalar vardır [25, 26]. Kimyasal sistemlerin enerji hesaplama maliyetini azaltmak için geliştirilen yaklaşımlardan biri de moleküler fragmantasyon yaklaşımıdır.

Moleküler fragmantasyon (Molecular Fragmentation, MF) yöntemleri kullanılarak *ab initio* yöntemlerinin hesaplama maliyetlerinin doğrusal ölçeklendirilebileceğini (Linear Scaling) kanıtlayan birçok çalışma bulunmaktadır [27–30]. Basitçe anlatmak gerekirse, fragmantasyon yaklaşımlarında kimyasal sistem; enerjileri hesaplanabilir parçalara ayrılır, seçilen yöntemlerle her bir parçanın enerjisi ayrı ayrı hesaplanır ve en son toplanarak sistemin enerjisi elde edilir. Bu yaklaşımla sistemin parçalara ayrılmasından dolayı bir hata oluşur; parçaları kimyasal olarak daha kararlı geometrilerde bölerek ya da parçaların birbirleriyle olan etkileşimlerini de dahil ederek oluşan hatayı minimize etmeyi amaçlayan yaklaşımlar bulunmaktadır [31]. Ayrıca fragmantasyon yaklaşımının birlikte uygulandığı *ab initio* yöntemleri ne kadar verimliyse hesaplanan enerji de o kadar doğru olacaktır. Doğrusal ölçekli sistematik moleküler fragmantasyon (Linear Scaling Systematic Molecular Fragmentation, LSSMF) yaklaşımı, parçalar arasındaki etkileşimleri dahil eden ve doğrusal ölçekte hesaplama maliyeti sağlayan bir moleküler fragmantasyon yaklaşımıdır. Araştırma grubumuz tarafından geliştirilen LSSMF yaklaşımının, oldukça doğru sonuçlar veren CC yöntemleriyle uygulandığı çalışmalar da mevcuttur [30].

Moleküler fragmantasyon yaklaşımıyla CC yöntemlerini bir adım öteye götürerek, tez kapsamıyla geliştirilen LPNO-CCSD yöntemiyle LSSMF yaklaşımı birleştirilerek doğruluk oranı yüksek, doğrusal ölçekli ve hızlı bir yöntem geliştirilmiştir, sonra küçük ve orta ölçekli sistemlerde doğruluk karşılaştırmaları yapılmış, büyük sistemlere uygulanabilirliği gözlemlenmiştir.

2. YÖNTEM

Bu bölümde kullanılan yöntemlerden bahsedilecek ve tez kapsamında geliştirilen yöntem detaylıca anlatılacaktır. Uygulaması geliştirilen LPNO-CCSD yönteminde kullanılan elektron itme integralleri (Electron Repulsion Integral, ERI), yoğunluk fit edilmesi (Density Fitting, DF) integrallerinden oluşturulmuştur. Yoğunluk fit edilmesi yöntemindeki yardımcı baz sayıları kullanılan baz setine ve kimyasal sisteme göre çok büyüdüğü için yardımcı baz üzerinden yapılan tensör işlemleri maliyetli olabilmektedir. Bundan dolayı yardımcı baz sayısını azaltmak için doğal yardımcı baz fonksiyonu (Natural Auxiliary Functions, NAF) yaklaşımı kullanılmıştır. Tezin en çok üzerinde çalışılan bölümü PNO orbitalleriyle CCSD uygulamasının geliştirilmesidir. İkinci dereceden Møller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) ikili uyarma katsayılarıyla, her bir orbital çifti için PNO bazları oluşturulmuştur. Orbitaller PNO'lar oluşturulmadan önce yerleştirildiği için yerel PNO (Local PNO, LPNO) ismini alır. CCSD yöntemindeki dolu orbital çiftlerinin boş orbitalleri PNO bazlarına dönüştürülerek bu baz ile LPNO-CCSD yöntemi geliştirilmiş ve MacroQC [32] uygulamasına eklenmiştir. Daha sonra MacroQC uygulamasında zaten hazır olarak bulunan LSSMF [30] yöntemiyle birleştirilmiştir.

Yöntemler yukarıda bahsedildiği sırayla anlatılacaktır.

2.1. Yoğunluk Fit Edilmesi

Yoğunluk fit edilmesi (Density Fitting, DF) yöntemi, 4-indsli elektron itme integrallerinin oluşturulmasını ve hafızada saklanmasını kolaylaştıran bir yaklaşımdır [33]. Atomik orbital (AO) bazında 4-indsli elektron itme integralleri, DF integralleri kullanılarak:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_Q b_{\mu\nu}^Q b_{\lambda\sigma}^Q \quad (1)$$

denklemleriyle oluşturulur. Burada DF integralleri:

$$b_{\mu\nu}^Q = \sum_P (\mu\nu|P) [J^{-\frac{1}{2}}]_{PQ} \quad (2)$$

olarak ifade edilir. Bu DF integralleriyle 4-indsli integral oluşturulurken:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{P,Q} (\mu\nu|P) [J^{-1}]_{PQ} (Q|\lambda\sigma) \quad (3)$$

denklemindeki P ve Q yardımcı baz setinin indislerini ifade eder, $(\mu\nu|P)$ 3-indsli integral ve $[J]$ matrisi ise Coulomb metrik matrisidir [33–37]. Moleküler orbital (MO) bazında işlem yapılacaksa, (AO) bazındaki DF integralleri katsayı matrisleri C_μ^i ile istenen baza kolayca dönüştürülebilir:

$$b_{ia}^Q = \sum_{\mu,\nu} b_{\mu\nu}^Q C_\mu^i C_a^\nu \quad (4)$$

$$(ia|jb) = \sum_Q b_{ia}^Q b_{jb}^Q \quad (5)$$

ve moleküler bazda 4-indsli integralleri oluşturulabilir. MacroQC uygulamasında önce MO bazında 3 farklı DF integralleri

$$b_{ia}^Q = \sum_{\mu,\nu} b_{\mu\nu}^Q C_\mu^i C_a^\nu \quad (6)$$

$$b_{ij}^Q = \sum_{\mu,\nu} b_{\mu\nu}^Q C_\mu^i C_j^\nu \quad (7)$$

$$b_{ab}^Q = \sum_{\mu,\nu} b_{\mu\nu}^Q C_a^\mu C_b^\nu \quad (8)$$

kullanıma hazır olarak oluşturulur ve yapılacak işlem için gerekli olan MO bazındaki 4-indisli integrallerin bütün kombinasyonları

$$(ia|jb) = \sum_Q b_{ia}^Q b_{jb}^Q \quad (9)$$

$$(ij|ab) = \sum_Q b_{ij}^Q b_{ab}^Q \quad (10)$$

$$(ij|kl) = \sum_Q b_{ij}^Q b_{kl}^Q \quad (11)$$

$$(ij|ka) = \sum_Q b_{ij}^Q b_{ka}^Q \quad (12)$$

$$(ik|ja) = \sum_Q b_{ik}^Q b_{ja}^Q \quad (13)$$

$$(ab|cd) = \sum_Q b_{ab}^Q b_{cd}^Q \quad (14)$$

bu DF integralleri kullanılarak oluşturulabilir. Bazı 4-indisli integral tensörleri, yukarıdaki integral tensörlerinin simetrisi kullanılarak oluşturulabileceği için bu 6 tanesi yapılacak işlemler için yeterlidir.

2.2. Doğal Yardımcı Baz Fonksiyonları

Doğal Yardımcı Baz Fonksiyonları (Natural Auxiliary Functions, NAF), Kallay tarafından önerilen [38], DF yönteminde kullanılan yardımcı baz fonksiyonu sayısının azaltılması için geliştirilen bir yaklaşımdır. Yardımcı baz sayısı azaltılarak, bu baz üzerinden gerçekleştirilecek olan tensör işlemleri daha hızlı yapılabilecektir.

Atomik elektron itme integralleri, DF integralleriyle şu şekilde oluşturulur.

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_Q b_{\mu\nu}^Q b_{\lambda\sigma}^Q \quad (15)$$

Bu denklemdeki atomik bazdaki DF integrali, tekil değer ayrıştırması (Singular Value Decomposition, SVD) yöntemiyle şu şekilde ayrıştırılabilir:

$$b_{\mu\nu}^Q = \sum_{Q,\mu\nu} M_{QQ} \Lambda_{Q\mu\nu} N_{\mu\nu\mu\nu} \quad (16)$$

SVD yönteminde, singüler değerlere (Singular Value, Λ) göre boyut indirgeme yapılabilir. Ancak SVD ile bu şekilde bir ayrıştırma yapmanın işlem maliyeti çok yüksek olabileceği için bu değerleri elde etmek için diyagonalizasyon işlemi yapmak daha iyi bir seçim olacaktır. Öncelikle DF integrallerinden $Q \times Q$ boyutlarında W matrisi oluşturulur.

$$W_{QQ} = \sum_{\mu,\nu} b_{\mu\nu}^Q b_{\mu\nu}^Q \quad (17)$$

W matrisi diyagonalize edilerek öz değerleri ve öz vektörleri bulunur.

$$W = M \Lambda^2 M^T \quad (18)$$

Belirli bir eşik değerinden küçük olan özdeğerlere karşılık gelen öz vektörler ihmal edilir. Bu eşik değeri 0.01 ($\Lambda^2 > 0.01$) olarak seçildiğinde çok az hata oluştuğu gözlemlenmiştir.

$$M_{QQ} \longrightarrow M_{Q\bar{Q}_{NAF}} \quad (19)$$

Ve DF integralleri NAF bazına şu şekilde dönüştürülür.

$$b_{\mu\nu}^{\bar{Q}} = \sum_Q b_{\mu\nu}^Q M_{Q\bar{Q}} \quad (20)$$

4-indisli integralleri, boyutu indirgenmiş yardımcı baz seti üzerinden DF integralleriyle şu şekilde oluşturulur:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma)_{NAF} = \sum_{\bar{Q}} b_{\mu\nu}^{\bar{Q}} b_{\lambda\sigma}^{\bar{Q}} \quad (21)$$

Yardımcı baz indisi olan bütün DF integrallerinin, yardımcı baz sayıları bu yöntem kullanılarak azaltılabilmektedir.

2.3. Bağlanmış Küme Teorisi

Bağlanmış Küme yöntemlerinde elektron uyarılmalarının dahil edildiği üstel dalga fonksiyonu kullanılır. Bu uyarılmaları içeren dalga fonksiyonu üstel uyarma operatörünün referans dalga fonksiyonuna etki etmesiyle oluşturulur.

$$|\Psi\rangle_{CC} = e^{\hat{T}}|\phi_0\rangle \quad (22)$$

Referans dalga fonksiyonu $|\phi_0\rangle$ olarak genellikle Hartree-Fock determinantları kullanılmaktadır. \hat{T} küme operatörü, uyarma operatörlerine şu şekilde açılabilir:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \dots + \hat{T}_n \quad (23)$$

Burada \hat{T}_i , i 'nci dereceden uyarılma operatörüdür. Uyarılma operatörleri ikinci kuantlaşma notasyonu ile şu şekilde ifade edilebilmektedir:

$$\hat{T}_1 = \sum_{i,a} t_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i} \quad (24)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{(2!)^2} \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{i} \hat{j} \quad (25)$$

$$\dots \quad (26)$$

$$\hat{T}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{i,j,k,\dots,a,b,c,\dots} t_{ijk\dots}^{abc\dots} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{c}^\dagger \dots \hat{i} \hat{j} \hat{k} \dots \quad (27)$$

Bu operatörler referans dalga fonksiyonuna etki ettiğinde ise

$$\hat{T}_1\phi_0 = \sum_{i,a} t_i^a \phi_i^a \quad (28)$$

$$\hat{T}_2\phi_0 = \sum_{j<i,b<a} t_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} \quad (29)$$

$$\dots \quad (30)$$

ϕ_0 determinantını uyarılma sayısına göre uyarırlar. Uyarılmış determinantta ϕ_i^a , i dolu orbitalinden, a boş orbitaline uyarılmayı gösterir [20, 39–41]. Sadece tekli ve ikili uyarılmaların dalga fonksiyonuna dahil edildiği CC yöntemine CCSD denir. CCSD dalga fonksiyonu şu şekilde gösterilir:

$$\Psi_{CCSD} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \phi_0 \quad (31)$$

ve CCSD korelasyon enerjisi:

$$E = \langle \phi_0 | e^{-\hat{T}_1 - \hat{T}_2} \hat{H} e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} | \phi_0 \rangle \quad (32)$$

$$E = E_0 + E_{corr} \quad (33)$$

olarak bulunur. Burada E_0 referans enerjisi ve E_{corr} korelasyon enerjisidir.

2.4. Spinsiz Kapalı-Kabuk CCSD Denklemleri

Bu bölümde spinden bağımsız kapalı kabuk sistemler için geliştirilmiş CCSD denklemleri anlatılacaktır. Denklemlerde kullanılan integrallerin hepsi moleküler orbital (MO) bazındadır ve bra-ket ($\langle \rangle$) ile gösterilen integraller fizikçi notasyonunda, parantezler ile gösterilenler ise kimyacı notasyonunda elektron itme integralleridir. Kimyacı ve fizikçi

notasyonundaki integraller için şu bağıntılar ve simetrier bulunmaktadır.

$$(ia|jb)_{kim} = \langle ij|ab \rangle_{fiz} \quad (34)$$

$$(ij|ab) = (ij|ba) = (ji|ab) = (ji|ba) \quad (35)$$

$$= (ab|ij) = (ab|ji) = (ba|ij) = (ba|ji) \quad (36)$$

$$\langle ij|ab \rangle = \langle ji|ba \rangle = \langle ab|ij \rangle = \langle ba|ji \rangle \quad (37)$$

$$= \langle ib|aj \rangle = \langle bi|ja \rangle = \langle aj|bi \rangle = \langle ja|ib \rangle \quad (38)$$

Denklemlerde t_i^a tekli uyarılma katsayısı, t_{ij}^{ab} ikili uyarılma katsayısı, f Fock matrisi ve $u, \tilde{u}, \tilde{\tilde{u}}, \tau, \tilde{\tau}$ ise denklemlerin gösterimini basitleştirmek için tanımlanmış terimlerdir. $F, \mathcal{F}, W, \widetilde{W}$ hesaplamayı kolaylaştırmak için tanımlanan ara terimlerdir.

İndislerde kullanılan i, j, k, l, \dots harfleri dolu orbitalleri, a, b, c, \dots harfleri boş orbitalleri temsil etmektedir.

2.4.1. Tekli Uyarılma ve İkili Uyarılma Katsayıları Denklemleri

Tekli uyarılma katsayısı t_i^a

$$\begin{aligned} t_i^a D_i^a &= f_{ia} + \sum_e^{vir} t_i^e F_{ae} - \sum_m^{occ} t_m^a F_{mi} \\ &+ \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} u_{im}^{ae} F_{me} + \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} t_m^e (2\langle am|ie \rangle - \langle am|ei \rangle) \\ &- \sum_m^{occ} \sum_n^{occ} \sum_e^{vir} u_{mn}^{ae} \langle mn|ie \rangle + \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} \sum_f^{vir} u_{im}^{ef} \langle am|ef \rangle \end{aligned} \quad (39)$$

denklemleri ile oluşturulur. Denklemlerde önce tekli uyarılma katsayısı ve payda (denominator) terimlerinden oluşan, kalan (residual) $R_i^a = t_i^a D_i^a$ oluşturulur. Kalanın karşılık gelen indislerinin paydaya bölünmesiyle tekli uyarılma katsayısı elde edilir. Burada payda denklemleri:

$$D_i^a = f_{ii} - f_{aa} \quad (40)$$

olarak ifade edilir. Payda denklemindeki f_{ii} ve f_{aa} orbital enerjileridir.

İkili uyarılma katsayısı t_{ij}^{ab} 'nin denklemini ise

$$\begin{aligned}
t_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab} &= \langle ij|ab \rangle_{DF} \\
&+ \sum_e^{vir} t_i^e \langle ab|ej \rangle + \sum_e^{vir} t_j^e \langle ba|ei \rangle \\
&+ \sum_e^{vir} t_{ij}^{ae} \mathcal{F}_{be} + \sum_e^{vir} t_{ji}^{be} \mathcal{F}_{ae} \\
&- \sum_m^{occ} t_{mj}^{ab} \mathcal{F}_{mi} - \sum_m^{occ} t_{mi}^{ba} \mathcal{F}_{mj} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} u_{im}^{ae} (2W_{mbej} - \widetilde{W}_{mbje}) + \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} u_{jm}^{be} (2W_{maei} - \widetilde{W}_{maie}) \\
&- \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} t_{mi}^{ae} \widetilde{W}_{mbje} - \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} t_{mj}^{be} \widetilde{W}_{maie} \\
&- \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} t_{mj}^{ae} \widetilde{W}_{mbie} - \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} t_{mi}^{be} \widetilde{W}_{maje} \\
&- \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} t_m^a t_i^e \langle mb|ej \rangle - \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} t_m^b t_j^e \langle ma|ei \rangle \\
&- \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} t_m^a t_j^e \langle mb|ie \rangle - \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} t_m^b t_i^e \langle ma|je \rangle \\
&- \sum_m^{occ} t_m^a \langle mb|ij \rangle - \sum_m^{occ} t_m^b \langle ma|ji \rangle \\
&+ \sum_{m,n}^{occ} \tau_{mn}^{ab} W_{mni} + \sum_{e,f}^{vir} \tau_{ij}^{ef} W_{abef}
\end{aligned} \tag{41}$$

olarak ifade edilir. Denkleminde önce, kalan (residual) $R_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab}$ bulunur, sonra paydaya (denominator)

$$t_{ij}^{ab} = \frac{R_{ij}^{ab}}{D_{ij}^{ab}} \tag{42}$$

$$D_{ij}^{ab} = f_{ii} + f_{jj} - f_{aa} - f_{bb} \tag{43}$$

bölünmesiyle ikili uyarılma katsayısı elde edilir.

İkili uyarılma katsayısı denkleminde çok fazla terim olması ve gereken tensörler büyük olduğu için tekli uyarılma katsayılarının hesaplanmasına göre daha maliyetlidir ve daha çok hafızaya ihtiyaç duymaktadır. Uyarılma katsayı denkleminde kullanılan yardımcı terimlerin denklemleri:

$$\tilde{\tau}_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2}t_i^a t_j^b \quad (44)$$

$$\tau_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b \quad (45)$$

$$u_{ij}^{ab} = 2t_{ij}^{ab} - t_{ji}^{ab} \quad (46)$$

$$\tilde{u}_{ij}^{ab} = 2\tau_{ij}^{ab} - \tau_{ji}^{ab} \quad (47)$$

$$\tilde{\tilde{u}}_{ij}^{ab} = 2\tilde{\tau}_{ij}^{ab} - \tilde{\tau}_{ji}^{ab} \quad (48)$$

ve ara terimlerin denklemleri ise:

$$\begin{aligned} F_{ae} &= (1 - \delta_{ae})f_{ae} - \frac{1}{2} \sum_m^{occ} f_{me} t_m^a + \sum_m^{occ} \sum_f^{vir} t_m^f \{2(ae|mf) - (af|me)\} \\ &\quad - \sum_m^{occ} \sum_n^{occ} \sum_f^{vir} \tilde{u}_{mn}^{af}(me|nf) \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} F_{mi} &= (1 - \delta_{mi})f_{mi} + \frac{1}{2} \sum_e^{vir} f_{me} t_i^e + \sum_n^{occ} \sum_e^{vir} t_n^e \{2(mi|ne) - (me|ni)\} \\ &\quad + \sum_n^{occ} \sum_e^{vir} \sum_f^{vir} \tilde{u}_{in}^{ef}(me|nf) \end{aligned} \quad (50)$$

$$F_{me} = f_{me} + \sum_n^{occ} \sum_f^{vir} t_n^f \{2(me|nf) - (mf|ne)\} \quad (51)$$

$$\mathcal{F}_{ae} = F_{ae} - \frac{1}{2} \sum_m^{occ} t_m^a F_{me} \quad (52)$$

$$\mathcal{F}_{mi} = F_{mi} + \frac{1}{2} \sum_e^{vir} t_i^e F_{me} \quad (53)$$

$$\begin{aligned}
W_{mnij} &= \langle mn|ij\rangle + \sum_e^{vir} t_j^e \langle mn|ie\rangle + \sum_e^{vir} t_i^e \langle mn|ej\rangle \\
&+ \sum_e^{vir} \sum_f^{vir} \tau_{ij}^{ef} \langle mn|ef\rangle
\end{aligned} \tag{54}$$

$$W_{abef} = \langle ab|ef\rangle - \sum_m^{occ} t_m^b \langle am|ef\rangle - \sum_m^{occ} t_m^a \langle mb|ef\rangle \tag{55}$$

$$\begin{aligned}
W_{mbej} &= \langle mb|ej\rangle + \sum_f^{vir} t_j^f \langle mb|ef\rangle - \sum_n^{occ} t_n^b \langle mn|ej\rangle \\
&- \frac{1}{2} \sum_n^{occ} \sum_f^{vir} t_{jn}^{bf} \langle mn|fe\rangle \\
&+ \frac{1}{2} \sum_n^{occ} \sum_f^{vir} (2t_{jn}^{bf} - t_{jn}^{fb} - 2t_j^f t_n^b) \langle mn|ef\rangle
\end{aligned} \tag{56}$$

$$\begin{aligned}
\widetilde{W}_{mbje} &= \langle mb|je\rangle + \sum_f^{vir} t_j^f \langle mb|fe\rangle - \sum_n^{occ} t_n^b \langle mn|je\rangle \\
&- \sum_n^{occ} \sum_f^{vir} \left(\frac{1}{2} t_{jn}^{fb} + t_j^f t_n^b \right) \langle mn|fe\rangle
\end{aligned} \tag{57}$$

olarak gösterilir [42, 43]. Önce bu ara terimler oluşturulur ve sonrasında tekli ve ikili uyarılma katsayıları denklemlerinde kullanılır. Bu ara terimlerden en çok hafıza maliyetine sahip terim W_{abef} terimidir, çünkü 4 boş orbital indisi bulunmaktadır ve hafıza maliyeti $O(N_v^4)$ 'tür (N_v boş orbital sayısı). Boş orbital sayısı, dolu orbital sayısından fazla olmaktadır. Bu hafıza maliyetini azaltmak için bu terimlerin DF ile faktörlenerek kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur [42]. Ancak PNO yaklaşımını uygulayabilmek için CCSD yönteminin, yukarıda verilen denklemleri kullanılır.

2.4.2. CCSD Enerjisi

CCSD yöntemi için enerji denklemi ifadesi şöyledir:

$$E_{ccsd} = E_{scf} + \sum_{i,j}^{occ} \sum_{a,b}^{vir} \tilde{u}_{ij}^{ab} \langle ij|ab\rangle \tag{58}$$

Bu denklem iteratif olarak çözülür, her iterasyonda tekli ve ikili uyarılma katsayıları bir önceki iterasyondaki uyarılma katsayıları kullanılarak enerjiyi düzeltecek şekilde değiştirilir. Doğru bir uygulamada her iterasyonda bir öncekiyle olan enerji farkı ($\Delta E = |E^0 - E^1|$) azalır ve sıfıra yakınsar, dolayısıyla CCSD korelasyon enerjisi istenen doğrulukta çözülmüş olur.

2.5. Dolu Orbital Çiftlerine Göre Doğal Boş Orbitaler

Kaliteli sonuçlar veren hesaplamalar yapmak için büyük baz setleri kullanılmalıdır. Baz setleri büyüdükçe dolu orbitallerin sayısı değişmezken, boş orbital fonksiyonlarının sayısı büyümektedir. Yapılan hesaplamaların kesinliğini bozmayacak şekilde boş orbital sayısını azaltmak, hem işlem hem de hafıza maliyetini azaltacaktır. Dolu Orbital Çiftlerine Göre Doğal Boş Orbitaler (Pair Natural Orbitals, PNO) kullanılarak boş orbitallerin işlemler için taşıdığı değerler sıkıştırılabilir. [44]

PNO'lar MP2 (İkinci Dereceden Møller-Plesset) uyarılma katsayısı (t_{ij}^{ab}) oluşturulan yoğunluk matrisinden (D_{ij}^{ab}) elde edilir. Her bir dolu orbital çifti (ij) için yoğunluk matrisi denklemi şöyledir:

$$D_{ij}^{ab} = (2 - \delta_{ij}) \left(\sum_c U_{ac}^{ij} t_{bc}^{ij} + \sum_c U_{ca}^{ij} t_{cb}^{ij} \right) \quad (59)$$

$$(60)$$

Burada t_{ab}^{ij} MP2 uyarılma katsayısı ve U_{ab}^{ij} terimi:

$$t_{ab}^{ij} = \frac{\langle ij|ab \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (61)$$

$$U_{ab}^{ij} = 2t_{ab}^{ij} - t_{ba}^{ij} \quad (62)$$

$$E_{mp2} = \sum_{i,j,a,b} U_{ab}^{ij} t_{ab}^{ij} \quad (63)$$

olarak elde edilir. Burada ε ile gösterilenler orbital enerjileridir. Yoğunluk matrisinin her bir dolu orbital çifti ij için boş moleküler orbitallerinin (ab) diagonalizasyonu, her bir ij çifti

için PNO'ları verir.

$$D^{ij} d^{ij} = n^{ij} d^{ij} \quad (64)$$

Burada yoğunluk matrisi D^{ij} 'nin öz vektörleri d^{ij} PNO katsayıları, öz değerleri n^{ij} ise PNO bulunma sayılarıdır (occupation numbers). Boş orbitaller, PNO katsayılarının bazına dönüştürülerek boyut azaltma işlemi yapılabilir. PNO bazının boyut azaltma işlemi bulunma sayılarının belli bir eşik değerinden az olan öz vektörlerinin elenmesiyle yapılmaktadır.

$$d_{aa}^{ij} \rightarrow d_{\bar{a}\bar{a}}^{ij} \quad (65)$$

Burada üzerinde çizgi bulunan harf \bar{a} , PNO bazında boyutu azaltılmış indisi göstermektedir. Bu işlemler yapılırken her bir ij dolu orbital çiftinin MP2 enerjisine katkısı hesaplanabilir ve enerjisi belli bir eşik değerinden az olan ij çiftleri de elenerek, sayıları azaltılabilir. Hesaplamalarda en iyi sonucu verecek, PNO ve ij çifti sayısını azaltacak eşik değerlerinin deneysel olarak belirlendiği çalışmalar mevcuttur [21, 44, 45]. Bu tez çalışmasında, Neese [21] araştırma grubunun belirlediği verimli kesme kriterleri kullanılmıştır.

- 1.0×10^{-7} değerinden küçük olan PNO bulunma sayısına (n^{ij}) karşılık gelen PNO katsayıları elenmiştir.
- MP2 enerjisi $10^{-4} E_h$ 'den küçük olan orbital çifti elenmiştir. ($|\varepsilon_{ij}| < 10^{-4}$)

Bir boş orbitalin boyutu azaltılmış PNO bazına dönüştürülmesi:

$$|\bar{a}^{ij}\rangle = \sum_a d_{a\bar{a}}^{ij} |a\rangle \quad (66)$$

ve tekrar eski bazına yaklaşık olarak dönüşümü:

$$|a\rangle = \sum_{\bar{a}} d_{\bar{a}a}^{ij} |\bar{a}^{ij}\rangle \quad (67)$$

olarak yapılır. Her dolu orbital çifti için PNO katsayıları orthonormal fakat farklı çiftlerde değildir. Farklı dolu orbital çiftlerinin PNO bazları için örtüşme matrisi:

$$\langle \bar{a}^{ij} | \bar{b}^{kl} \rangle = (d^{ij\dagger} d^{kl})_{\bar{a}\bar{b}} = S_{\bar{a}\bar{b}}^{ij,kl} \quad (68)$$

olarak ifade edilir. Dolu orbital çiftlerine göre boyutu azaltılmış PNO katsayıları ve PNO örtüşme matrisleri kullanılarak dolu orbital çiftlerinin boş orbitalleri üzerinden yapılan işlemler kolayca boyutu azaltılmış PNO bazına dönüştürülerek hızlandırılabilir.

2.6. Spinsiz Kapalı-Kabuk LPNO-CCSD

SCF sonrası, dolu orbitaller Foster-Boys yerleştirme prosedürüyle [46] yerleştirilir. LPNO ismi de bu yerleştirmeden gelmektedir (Local PNO). Yerleştirme yapıldıktan sonra MP2 uyarılma katsayıları kullanılarak her bir dolu orbital çifti (ij) için boyutu azaltılmış MO bazında PNO katsayıları (d_{aa}^{ij}) oluşturulur. CCSD denklemlerindeki *-boş orbital sayılarını azaltmak için-* boş orbitaller, PNO bazlarına dönüştürülür ve boş orbitaller üzerinden yapılan işlemler bu PNO bazları üzerinden gerçekleştirilir. Aslında yerleştirme yapıldıktan sonra sisteme etkisi az olan boş orbitalleri ihmal etmek mümkündür ancak PNO yaklaşımı daha sistematik bir çözüm getirmektedir. Ayrıca Fock matrisi (f_{ab}) ile olan PNO işlemlerini kolaylaştırmak için her bir PNO katsayısına, Fock matrisini diyagonalize edecek *quasi-canonic* dönüşüm uygulanır. Bu dönüşüm:

$$(\mathbf{d}^{ij\dagger} \mathbf{F}_{vv} \mathbf{d}^{ij})_L = \varepsilon^{ij} L \quad (69)$$

$$d^{ij} \rightarrow d^{ij} L \quad (70)$$

olarak yapılır. Burada F_{vv} MO bazındaki Fock matrisinin boş orbitaller için oluşturulan bloğudur. ε ve L ise sırasıyla öz değer ve öz vektörlerdir.

Tek indisli ve iki indisli boş orbitaller için PNO dönüşümleri şöyledir:

$$\bar{t}_a^i = \sum_a t_a^i d_{a\bar{a}}^{ij} = (\mathbf{d}^{ij\dagger} \mathbf{t}^i)_{\bar{a}ij} \quad (71)$$

$$\bar{t}_{\bar{a}ij}^{ij} = \sum_{a,b} d_{a\bar{a}}^{ij} d_{bb}^{ij} t_{ab}^{ij} = (\mathbf{d}^{ij\dagger} \mathbf{t}^{ij} \mathbf{d}^{ij})_{\bar{a}ij} \quad (72)$$

ve farklı orbital çiftlerinin PNO bazlarının arasındaki dönüşüm örtüşme matrisi ile şu şekilde yapılır:

$$\bar{t}_{\bar{a}ij}^{kl} \bar{t}_{\bar{b}ij}^{ij} = \sum_{\bar{e}^{kl}, \bar{f}^{kl}} S_{\bar{a}ij}^{ij,kl} \bar{t}_{\bar{e}^{kl}}^{kl} \bar{t}_{\bar{b}ij}^{ij} S_{\bar{e}^{kl}}^{ij,kl} = (\mathbf{S}^{ij,kl} \mathbf{t}^{kl} \mathbf{S}^{ij,kl\dagger})_{\bar{a}ij} \quad (73)$$

MO bazına geri dönüşüm ise:

$$t_a^i = \sum_{\bar{a}} \bar{t}_a^i d_{a\bar{a}}^{ij} = \mathbf{d}^{ij\dagger} \bar{\mathbf{t}}^i \quad (74)$$

$$t_{ab}^{ij} = \sum_{\bar{a}, \bar{b}} d_{a\bar{a}}^{ij} d_{bb}^{ij} \bar{t}_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} = \mathbf{d}^{ij\dagger} \bar{\mathbf{t}}^{ij} \mathbf{d}^{ij\dagger} \quad (75)$$

olarak yapılır. Denklemlerde Exchange(K) ve Coulomb(J) integralleri:

$$J_{ab}^{ij} = (ij|ab) \quad (76)$$

$$K_{ab}^{ij} = \langle ij|ab \rangle \quad (77)$$

olarak gösterilmiştir.

2.6.1. Tekli ve İkili Uyarılma Katsayıları Denklemleri

PNO bazındaki terimlerle oluşturulan, MO bazındaki tekli uyarılma için kalan (residual) denklemi:

$$\begin{aligned}
t_i^a D_i^a &= f_{ia} + \sum_e^{vir} t_i^e F_{ae} - \sum_m^{occ} t_m^a F_{mi} \\
&+ \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} (\mathbf{d}^{im} \bar{u}^{im} \mathbf{d}^{im\dagger})_{ae} F_{me} + \sum_m^{occ} \sum_e^{vir} t_m^e (2\langle am|ie\rangle - \langle am|ei\rangle) \\
&- \sum_m^{occ} \sum_n^{occ} \sum_e^{vir} (\mathbf{d}^{mn} \bar{u}^{mn} \mathbf{d}^{mn\dagger})_{ae} \langle mn|ie\rangle \\
&+ \left(\sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}, \bar{f}}^{vir} u_{\bar{e}im \bar{f}im}^{im} \langle m \bar{a}_{im} | \bar{f}_{im} \bar{e}_{im} \rangle \right)_{i \bar{a}_{im}} \mathbf{d}^{im\dagger}
\end{aligned} \tag{78}$$

olarak gösterilir. Yukarıdaki denklemle kalan oluşturulduktan sonra, paydaya (denominator) bölünmesiyle MO bazında tekli uyarılma katsayısı elde edilir. Tekli uyarılma katsayısı (t_a^i) gerekli olduğunda dolu orbital çiftinin PNO bazına dönüştürülerek kullanılır.

PNO bazında ikili uyarılma katsayıları için kalan (residual) denklemi şöyledir:

$$\begin{aligned}
t_{\bar{a}_{ij} \bar{b}_{ij}}^{ij} D_{\bar{a}_{ij} \bar{b}_{ij}}^{ij} &= \bar{K}_{\bar{a}_{ij} \bar{b}_{ij}}^{ij} \\
&+ \sum_{\bar{e}}^{vir} t_{\bar{e}_{ij}}^i \langle \bar{a}_{ij} \bar{b}_{ij} | \bar{e}_{ij} j \rangle + \sum_{\bar{e}}^{vir} t_{\bar{e}_{ij}}^j \langle \bar{b}_{ij} \bar{a}_{ij} | \bar{e}_{ij} i \rangle \\
&+ \sum_{\bar{e}}^{vir} t_{\bar{a}_{ij} \bar{e}_{ij}}^{ij} \mathcal{F}_{\bar{b}_{ij} \bar{e}_{ij}} + \sum_{\bar{e}}^{vir} t_{\bar{b}_{ij} \bar{e}_{ij}}^{ji} \mathcal{F}_{\bar{a}_{ij} \bar{e}_{ij}} \\
&- \sum_m^{occ} (\mathbf{S}^{ij, mj} \bar{\mathbf{t}}^{mj} \mathbf{S}^{ij, mj\dagger})_{\bar{a}_{ij} \bar{b}_{ij}} \mathcal{F}_{mi} - \sum_m^{occ} (\mathbf{S}^{ij, mi} \bar{\mathbf{t}}^{mi} \mathbf{S}^{ij, mi\dagger})_{\bar{b}_{ij} \bar{a}_{ij}} \mathcal{F}_{mj} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{vir} \left(\mathbf{S}^{ij, im} \bar{u}_{\bar{a}_{im} \bar{e}_{im}}^{im} \mathbf{S}^{im, jm} (2\bar{W}_{m \bar{b}_{jm} \bar{e}_{jm} j} - \widetilde{\bar{W}}_{m \bar{b}_{jm} j \bar{e}_{jm}}) \mathbf{S}^{ij, jm\dagger} \right) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{vir} \left(\mathbf{S}^{ij, jm} \bar{u}_{\bar{b}_{jm} \bar{e}_{jm}}^{jm} \mathbf{S}^{jm, im} (2\bar{W}_{m \bar{a}_{im} \bar{e}_{im} i} - \widetilde{\bar{W}}_{m \bar{a}_{im} i \bar{e}_{im}}) \mathbf{S}^{ij, im\dagger} \right) \\
&- \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{vir} \left(\mathbf{S}^{ij, mi} \bar{\mathbf{t}}_{\bar{a}_{mi} \bar{e}_{mi}}^{mi} \mathbf{S}^{mi, jm} \widetilde{\bar{W}}_{m \bar{b}_{jm} j \bar{e}_{jm}} \mathbf{S}^{ij, jm\dagger} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}r} (\mathbf{S}^{ij,mj} \bar{t}_{\bar{b}_{mi}\bar{e}_{mj}}^{mj} \mathbf{S}^{mj,im} \widetilde{W}_{m\bar{a}_{im}i\bar{e}_{im}} \mathbf{S}^{ij,im\dagger}) \\
& - \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}r} (\mathbf{S}^{ij,mj} \bar{t}_{\bar{a}_{mj}\bar{e}_{mj}}^{mj} \mathbf{S}^{mj,im} \widetilde{W}_{m\bar{b}_{im}i\bar{e}_{im}} \mathbf{S}^{ij,im\dagger}) \\
& - \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}r} (\mathbf{S}^{ij,mi} \bar{t}_{\bar{b}_{mi}\bar{e}_{mi}}^{mi} \mathbf{S}^{mi,jm} \widetilde{W}_{m\bar{a}_{jm}j\bar{e}_{jm}} \mathbf{S}^{ij,jm\dagger}) \\
& + \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}r} (\mathbf{S}^{ij,im} \bar{u}_{\bar{a}_{im}\bar{e}_{im}}^{im} \mathbf{d}^{im\dagger} (2K_{be}^{jm} - J_{be}^{jm}) \mathbf{d}^{ij}) \tag{79}
\end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}r} (\mathbf{S}^{ij,jm} \bar{u}_{\bar{b}_{jm}\bar{e}_{jm}}^{jm} \mathbf{d}^{jm} (2K_{ae}^{im} - J_{ae}^{im}) \mathbf{d}^{ij}) \tag{80}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}r} (\mathbf{S}^{ij,mi} \bar{t}_{\bar{a}_{mi}\bar{e}_{mi}}^{mi} \mathbf{d}^{im\dagger} J_{be}^{jm} \mathbf{d}^{ij}) \tag{81}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}r} (\mathbf{S}^{ij,mj} \bar{t}_{\bar{b}_{mi}\bar{e}_{mj}}^{mj} \mathbf{d}^{mj\dagger} J_{ae}^{im} \mathbf{d}^{ij}) \tag{82}$$

$$- \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}r} (\mathbf{S}^{ij,mj} \bar{t}_{\bar{a}_{mj}\bar{e}_{mj}}^{mj} \mathbf{d}^{mj\dagger} J_{be}^{im} \mathbf{d}^{ij}) \tag{83}$$

$$- \sum_m^{occ} \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}r} (\mathbf{S}^{ij,mi} \bar{t}_{\bar{b}_{mi}\bar{e}_{mi}}^{mi} \mathbf{d}^{mi\dagger} J_{ae}^{jm} \mathbf{d}^{ij}) \tag{84}$$

$$- \sum_m^{occ} t_{\bar{a}_{ij}}^m \left(\mathbf{S}^{ij,jm} \left(\sum_{\bar{e}_{jm}}^{\bar{v}r} t_{\bar{e}_{jm}}^i \bar{K}_{\bar{b}_{jm}\bar{e}_{jm}}^{jm} \right) \right)_{m\bar{b}_{ij}ij}$$

$$- \sum_m^{occ} t_{\bar{b}_{ij}}^m \left(\mathbf{S}^{ij,im} \left(\sum_{\bar{e}_{im}}^{\bar{v}r} t_{\bar{e}_{im}}^j \bar{K}_{\bar{a}_{im}\bar{e}_{im}}^{im} \right) \right)_{m\bar{a}_{ij}ji}$$

$$- \sum_m^{occ} t_{\bar{a}_{ij}}^m \left(\mathbf{S}^{ij,im} \left(\sum_{\bar{e}_{im}}^{\bar{v}r} t_{\bar{e}_{im}}^j \bar{J}_{\bar{b}_{im}\bar{e}_{im}}^{im} \right) \right)_{m\bar{b}_{ij}ij}$$

$$- \sum_m^{occ} t_{\bar{b}_{ij}}^m \left(\mathbf{S}^{ij,jm} \left(\sum_{\bar{e}_{jm}}^{\bar{v}r} t_{\bar{e}_{jm}}^i \bar{J}_{\bar{a}_{jm}\bar{e}_{jm}}^{jm} \right) \right)_{m\bar{a}_{ij}ji}$$

$$- \sum_m^{occ} t_{\bar{a}_{ij}}^m \langle m\bar{b}_{ij}|ij \rangle - \sum_m^{occ} t_{\bar{b}_{ij}}^m \langle m\bar{a}_{ij}|ji \rangle$$

$$+ \sum_{m,n}^{occ} (\mathbf{S}^{ij,mn} \bar{\tau}^{mn} \mathbf{S}^{ij,mn\dagger})_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}} W_{mnij} + \sum_{\bar{e},\bar{f}}^{\bar{v}r} \tau_{\bar{e}_{ij}\bar{f}_{ij}}^{ij} \bar{W}_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}\bar{e}_{ij}\bar{f}_{ij}} \tag{85}$$

Her bir dolu orbital çifti (ij) için PNO bazında kalan (residual) oluşturulur ve PNO bazındaki paydaya (denominator) bölünmesiyle PNO bazında ikili uyarılma katsayısı elde edilir. Dolu orbital çifti ij için PNO bazındaki payda teriminin denklemi şu şekildedir:

$$D_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}}^{ij} = f_{ii} + f_{jj} - \varepsilon_{\bar{a}_{ij}} + \varepsilon_{\bar{b}_{ij}} \quad (86)$$

Burada ε ile gösterilen terim MO bazındaki Fock matrisinin boş orbitaller kısmının (F_{vv}) dolu orbital çifti ij için PNO bazındaki öz değer elemanlarıdır (Denklem (69)'e bakınız).

Uyarılma denklemlerinde sıklıkla karşılaşılan terimleri azaltmak için kullanılan yardımcı terimler

$$\bar{\tau}_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}}^{ij} = \mathbf{d}^{ij} \left(t_{ab}^{ij} + \frac{1}{2} t_a^i t_b^j \right) \mathbf{d}^{ij\dagger} \quad (87)$$

$$\bar{\tau}_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}}^{ij} = \mathbf{d}^{ij} \left(t_{ab}^{ij} + t_a^i t_b^j \right) \mathbf{d}^{ij\dagger} \quad (88)$$

$$\bar{u}_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}}^{ij} = \mathbf{d}^{ij} \left(2t_{ab}^{ij} - t_{ab}^{ji} \right) \mathbf{d}^{ij\dagger} \quad (89)$$

$$\bar{u}_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}}^{ij} = \mathbf{d}^{ij} \left(2\tau_{ab}^{ij} - \tau_{ab}^{ji} \right) \mathbf{d}^{ij\dagger} \quad (90)$$

$$\bar{u}_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}}^{ij} = \mathbf{d}^{ij} \left(2\bar{\tau}_{ab}^{ij} - \bar{\tau}_{ab}^{ji} \right) \mathbf{d}^{ij\dagger} \quad (91)$$

denklemleriyle elde edilir.

Denklemlerde, hesaplamaları kolaylaştırmak için tanımlanan ve PNO bazında terimler içeren ara terimlerin denklemleri ise şöyledir:

$$\begin{aligned} F_{ae} &= (1 - \delta_{ae}) f_{ae} - \frac{1}{2} \sum_m^{occ} f_{me} t_a^m \\ &+ \left(\mathbf{d}^{mn} \left(\sum_m^{occ} \sum_{\bar{f}_{ij}}^{vir} \bar{t}_{\bar{f}_{ij}}^m \left\{ 2(\bar{a}_{ij}\bar{e}_{ij} | m \bar{f}_{ij}) - (\bar{a}_{ij}\bar{f}_{ij} | m \bar{e}_{ij}) \right\} \right)_{\bar{a}_{ij}\bar{e}_{ij}} \mathbf{d}^{mn\dagger} \right)_{ae} \\ &- \left(\mathbf{d}^{mn} \left(\sum_m^{occ} \sum_n^{occ} \sum_{\bar{f}}^{vir} \bar{u}_{\bar{a}_{mn}\bar{f}_{mn}}^{mn} \bar{K}_{\bar{e}_{mn}\bar{f}_{mn}}^{mn} \right)_{\bar{a}_{ij}\bar{e}_{ij}} \mathbf{d}^{mn\dagger} \right)_{ae} \end{aligned} \quad (92)$$

$$\begin{aligned}
F_{mi} &= (1 - \delta_{mi})f_{mi} + \frac{1}{2} \sum_e^{vir} f_{me} t_e^i + \sum_n^{occ} \sum_e^{vir} t_e^n \left\{ 2(mi|ne) - (me|ni) \right\} \\
&+ \sum_n^{occ} \sum_{\bar{e}}^{vir} \sum_{\bar{f}}^{vir} \tilde{u}_{\bar{e}in\bar{f}in}^{in} (\mathbf{S}^{in,mn} \bar{K}^{mn} \mathbf{S}^{in,mn\dagger})_{\bar{e}in\bar{f}in}
\end{aligned} \tag{93}$$

$$F_{me} = f_{me} + \sum_n^{occ} \sum_f^{vir} t_f^n \left(\mathbf{d}^{mn} \left\{ 2\bar{K}_{\bar{e}mn\bar{f}mn}^{mn} - \bar{K}_{\bar{f}mn\bar{e}mn}^{mn} \right\} \mathbf{d}^{mn\dagger} \right)_{ef} \tag{94}$$

$$\mathcal{F}_{ae} = F_{ae} - \frac{1}{2} \sum_m^{occ} t_a^m F_{me} \tag{95}$$

$$\mathcal{F}_{mi} = F_{mi} + \frac{1}{2} \sum_e^{vir} t_e^i F_{me} \tag{96}$$

$$\begin{aligned}
W_{mnij} &= \langle mn|ij \rangle + \sum_{\bar{e}}^{vir} \bar{t}_{\bar{e}ij}^j \langle mn|i\bar{e}ij \rangle + \sum_{\bar{e}}^{vir} \bar{t}_{\bar{e}ij}^i \langle mn|\bar{e}ijj \rangle \\
&+ \sum_{\bar{e},\bar{f}}^{vir} \bar{\tau}_{\bar{e}ij\bar{f}ij}^{ij} (\mathbf{S}^{ij,mn} \bar{K}^{mn} \mathbf{S}^{ij,mn\dagger})_{\bar{e}ij\bar{f}ij}
\end{aligned} \tag{97}$$

$$\bar{W}_{\bar{a}ij\bar{b}ij\bar{e}ij\bar{f}ij} = \langle \bar{a}ij\bar{b}ij|\bar{e}ij\bar{f}ij \rangle - \left[\sum_m^{occ} t_{\bar{b}ij}^m \langle \bar{a}ijm|\bar{e}ij\bar{f}ij \rangle - \sum_m^{occ} t_{\bar{a}ij}^m \langle m\bar{b}ij|\bar{e}ij\bar{f}ij \rangle \right] \tag{98}$$

Bu denklemde (98) köşeli parantezler içinde kalan işlemler, çok az katkısı olduğu ve çok fazla işlem maliyetine neden olduğu için ihmal edilmiştir.

$$\begin{aligned}
\bar{W}_{m\bar{b}_{jm}\bar{e}_{jm}j} &= \sum_{\bar{f}}^{\bar{v}ir} t_{\bar{f}_{jm}}^j \langle m\bar{b}_{jm} | \bar{e}_{jm} \bar{f}_{jm} \rangle \\
&- \sum_n^{occ} t_{\bar{b}_{jm}}^n \langle mn | \bar{e}_{jm} j \rangle \\
&- \frac{1}{2} \sum_n^{occ} \sum_{\bar{f}}^{\bar{v}ir} \mathbf{S}^{jm,jn} t_{\bar{b}_{jn}\bar{f}_{jn}}^{\bar{j}n} \mathbf{S}^{jn,mn} \bar{K}_{\bar{f}_{mn}\bar{e}_{mn}}^{mn} \mathbf{S}^{mn,jm} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_n^{occ} \sum_{\bar{f}}^{\bar{v}ir} \mathbf{S}^{jm,jn} (2\bar{t}_{\bar{b}_{jn}\bar{f}_{jn}}^{\bar{j}n} - \bar{t}_{\bar{f}_{jn}\bar{b}_{jn}}^{\bar{j}n} - 2\bar{t}_{\bar{f}_{jn}}^{\bar{j}} \bar{t}_{\bar{b}_{jn}}^n) \mathbf{S}^{jn,mn} \bar{K}_{\bar{e}_{mn}\bar{f}_{mn}}^{mn} \mathbf{S}^{mn,jm}
\end{aligned} \tag{99}$$

$$\begin{aligned}
\widetilde{W}_{m\bar{b}_{jm}j\bar{e}_{jm}} &= \sum_{\bar{f}}^{\bar{v}ir} \bar{t}_{\bar{f}_{jm}}^j \langle m\bar{b}_{jm} | \bar{f}_{jm} \bar{e}_{jm} \rangle - \sum_n^{occ} \bar{t}_{\bar{b}_{jm}}^n \langle mn | j\bar{e}_{jm} \rangle \\
&- \sum_n^{occ} \sum_{\bar{f}}^{\bar{v}ir} \mathbf{S}^{jm,jn} \left(\frac{1}{2} \bar{t}_{\bar{f}_{jn}\bar{b}_{jn}}^{\bar{j}n} + \bar{t}_{\bar{f}_{jn}}^{\bar{j}} \bar{t}_{\bar{b}_{jn}}^n \right) \mathbf{S}^{jn,mn} \bar{K}_{\bar{f}_{mn}\bar{e}_{mn}}^{mn} \mathbf{S}^{mn,jm}
\end{aligned} \tag{100}$$

Burada dikkat edilmesi gerekenlerden biri de CCSD ara terimlerinden, W_{mbej} ve W_{mbje} terimlerindeki, sırasıyla Exchange(K) ve Coulomb(J) integrallerinin çıkarılıp farklı bir şekilde uygulanmasıdır. Bu şekilde kullanılmasıyla daha doğru LPNO-CCSD enerjisinin elde edildiği gözlemlenmiştir.

2.6.2. LPNO-CCSD Enerjisi

LPNO-CCSD enerjisi denklemi şu şekildedir:

$$E_{ccsd} = E_{scf} + \sum_{i,j}^{occ} \sum_{\bar{a},\bar{b}}^{\bar{v}ir} \bar{u}_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} K_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} \tag{101}$$

CCSD enerjisi denkleminde farklı olarak enerji, PNO bazındaki terimler kullanılarak hesaplanır. PNO bazları her bir dolu orbital çifti için ayrı olduğundan, her bir dolu orbital çiftinin CCSD enerjisi ayrı olarak hesaplanır ve hepsi toplanarak enerji bulunmuş olur. MO bazındaki CCSD'de olduğu gibi enerji iteratif olarak çözülür.

2.6.3. LPNO-CCSD Uygulama Adımları

LPNO yaklaşımı, MO bazındaki CCSD yöntemine uygulandığında daha az hesaplama maliyetiyle ve çok az hata oranıyla CCSD enerjisini elde etmeyi sağlar. Ancak denklemlerdeki ve uygulamadaki karmaşıklığı artırır. LPNO yaklaşımıyla CCSD yönteminde CCSD yöntemine başlamadan önceki uygulama adımları:

1. Spini kısıtlanmış kapalı-kabuk kimyasal sistemin SCF enerjisi hesaplanır.
2. Dolu orbitaller Foster-Boys yöntemiyle yerleştirilir.
3. DF integrallerinden Exchange ($\langle ij|ab \rangle$) integrali oluşturulur ve paydaya ($f_{ii} + f_{jj} - f_{aa} - f_{bb}$) bölünerek MP2 uyarılma katsayısı elde edilir. MP2 uyarılma katsayısı kullanılarak bir döngü içinde her bir dolu orbital çifti ij için yoğunluk matrisi oluşturulur ve diyagonalize edilir. Bu döngüde her orbital çifti için MP2 enerjisi hesaplanır ve enerjisi belli bir kesme kriterinden küçük olan orbital çiftleri elenir. Bu aşamada kalan orbital çiftleri için Exchange(K^{ij}) ve Coulomb(J^{ij}) integralleri bir listeye alınır.
4. Yoğunluk matrisinin öz değerlerinin (PNO bulunma sayıları) belirli bir kesme kriterinden küçük olanlarına karşılık gelen öz vektörler (PNO katsayıları) elenir. Bu katsayılar, boyutu azaltılmış PNO bazı olarak kullanılan matristir.
5. Fock matrisinin boş orbital enerjilerine karşılık gelen kısmı (F_{vv}), PNO bazına dönüştürülür ve öz vektörleri ile PNO bazı, *quasi-canonic* baza dönüştürülür ve hafızada bir listede tutulur. Bunun nedeni Fock matrisindeki boş orbital enerjilerini (f_{aa}) PNO bazında da kullanabilmektir.

6. Oluşturulmuş DF integrallerine NAF yaklaşımı uygulanarak yardımcı baz sayısı azaltılır.
7. DF integralleri kullanılarak $\langle ik|jl\rangle$, $\langle ij|ka\rangle$, $(ik|ja)$ 4-indsli integralleri MO bazında oluşturulur ve hafızada (RAM) tutulur.
8. Bir döngüde bütün dolu orbital orbital çiftleri için MO bazındaki DF integrallerinden $(Q|ab)$ ve $(Q|ia)$ PNO bazına dönüştürülür ve hafızada bir listede tutulur.
9. Başka bir döngüde PNO bazındaki $(Q|\bar{a}\bar{b})$ ve $(Q|i\bar{a})$ DF integralleri kullanılarak her bir dolu orbital çifti (ij) için $(i\bar{b}|\bar{a}\bar{c})$, $\langle i\bar{a}|\bar{b}\bar{c}\rangle$, $(j\bar{b}|\bar{a}\bar{c})$, $\langle j\bar{a}|\bar{b}\bar{c}\rangle$, $\langle ij|k\bar{a}\rangle$, $(ik|j\bar{a})$ integralleri oluşturulur ve diske kaydedilir.
10. Başka bir döngüde K ve J integralleri için her ijm üçlü indisi için $K_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{im}}^{ijm}$, $J_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{jm}}^{ijm}$ formları oluşturulur ve hafızada tutulur. Bu formdaki K ve J integralleri, 79, 80, 81, 82, 83, 84 denklemlerinde kullanılmaktadır. Bu adımda integrallerin PNO dönüşümleri bitmiştir.

Sonrasında PNO bazındaki CCSD adımları başlar, tek bir CCSD iterasyonu için:

1. Döngü içerisinde her bir dolu orbital çiftleri ij için PNO bazında $\bar{\tau}^{ij}$, $\tilde{\tau}^{ij}$, \tilde{u}^{ij} yardımcı terimleri oluşturulur ve hafızada listelerde tutulur.
2. İşlem ve hafıza maliyetleri az olduğu için F_{ae} , F_{me} , F_{mi} , \mathcal{F}_{ae} , \mathcal{F}_{mi} ara terimleri MO bazında oluşturulur ve hafızada (RAM) tutulur.
3. Her bir dolu orbital çifti jm için \bar{W}_{mbej} ve \tilde{W}_{mbje} ara terimleri oluşturulur ve (her jm için be bloğu) hafızada bir listede tutulur.
4. Tekli uyarılma katsayısı MO bazında oluşturulur ve hafızada tutulur.
5. Bütün dolu orbital çifti için olan bir döngü ($i \geq j$) içerisinde uyarılma katsayısı oluşturulur. $\bar{W}_{\bar{a}\bar{b}\bar{e}\bar{f}}$ ve $\bar{W}_{mni j}$ ara terimleri bu döngü içerisinde hesaplanır ve katkıları uyarılma katsayısına eklenir. Bu döngüde her bir dolu orbital çifti için CCSD enerjisi ayrı ayrı bulunur ve döngü içerisinde toplanarak CCSD enerjisi hesaplanmış olur.

adımları uygulanır. Enerji istenen yakınsama kriterine ulaşıncaya kadar iterasyon devam eder.

2.7. LPNO Yaklaşımıyla Pertürbatif Üçlü Uyarılma (T) Katkısı

LPNO-CCSD(T) enerjisinde pertürbatif üçlü uyarılma katkısını hesaplamak için öncelikle üçlü dolu orbitallere göre doğal boş orbitaller (Triple Natural Orbital, TNO) oluşturulur. TNO'lar ve pertürbatif üçlü uyarılma (T) katkısında kullanılan terimlerin, boş orbitallerinin sayısını TNO bazında azaltmak için kullanılır [44, 47]. TNO için yoğunluk matrisi şöyledir:

$$D_{ab}^{ijk} = D_{ab}^{ij} + D_{ab}^{ik} + D_{ab}^{jk} \quad (102)$$

Daha sonra dolu orbital üçlüsü ijk için yoğunluk matrisi D_{ab}^{ijk} diyagonalize edilir:

$$D_{aa}^{ijk} d_{aa}^{ijk} = n_a^{ijk} d_{aa}^{ijk} \quad (103)$$

Burada d_{aa}^{ijk} TNO katsayıları ve n_a^{ijk} TNO bulunma sayılarıdır. TNO bulunma sayısı n_a^{ijk} 'nin belli bir kriterden küçük olan değerlerine karşılık gelen TNO katsayı vektörleri elenerek TNO bazı için boş orbital sayısı azaltılır.

$$d_{aa}^{ijk} \rightarrow d_{\bar{a}\bar{a}}^{ijk} \quad (104)$$

Burada \bar{a} olarak gösterilen sayısı azaltılmış indisi temsil etmektedir. TNO'lara da PNO'larda olduğu gibi quasi canonic dönüşüm uygulanır. LPNO(T) denklemlerinde kullanılan uyarılma katsayıları PNO bazlarında olduğu için TNO bazına dönüştürülmelidir. PNO bazından TNO bazına dönüşüm için örtüşme matrisi oluşturulur:

$$S^{ij,ijk} = d_{\bar{a}_{ija}}^{ij\dagger} d_{\bar{a}_{ijk}}^{ijk} \quad (105)$$

ve PNO'dan TNO bazına dönüşüm:

$$\bar{t}_{\bar{a}_{ijk}\bar{b}_{ijk}}^{ij} = S^{ij,ijk\dagger} \bar{t}_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{ij}}^{ij} S^{ij,ijk} \quad (106)$$

eşitlikleri kullanılarak yapılır. LPNO(T) için verilen denklemlerde bütün boş orbitaller ($\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, \dots$) TNO bazında kullanılmıştır.

LPNO(T) enerji denklemi şöyledir [48]:

$$E_{(T)} = \sum_{i \geq j \geq k}^{occ} \sum_{\bar{a} \geq \bar{b} \geq \bar{c}}^{\bar{v}ir} \left[\begin{aligned} & (Y_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} - 2Z_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk}) \times (W_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} + W_{\bar{b}\bar{c}\bar{a}}^{ijk} + W_{\bar{c}\bar{a}\bar{b}}^{ijk}) \\ & + (Z_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} - 2Y_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk}) \times (W_{\bar{a}\bar{c}\bar{b}}^{ijk} + W_{\bar{b}\bar{a}\bar{c}}^{ijk} + W_{\bar{c}\bar{b}\bar{a}}^{ijk}) \\ & + 3X_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} \end{aligned} \right] \times (2 - \delta_{ijk}) / D_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} \quad (107)$$

Burada payda denklemi:

$$D_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} = f_{ii} + f_{jj} + f_{kk} - \varepsilon_{\bar{a}} - \varepsilon_{\bar{b}} - \varepsilon_{\bar{c}} \quad (108)$$

ve

$$\delta_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} = \delta_{\bar{a}\bar{b}} + \delta_{\bar{b}\bar{c}} + \delta_{\bar{a}\bar{c}} \quad (109)$$

olarak ifade edilir. Enerji denkleminde kullanılan ara terimlerin (X, Y, W, V, \tilde{V}) denklemleri Ekler bölümünde verilecektir. LPNO(T) yöntemi deneysel olarak geliştirilmiştir, hata oranının büyük olduğu ve yavaş çalıştığı gözlemlenmiştir. Karşılaştırmalar tezin Hesaplar bölümünde verilecektir.

2.8. Doğrusal Ölçekli Sistemik Moleküler Parçalama Yöntemi

Moleküler parçalama (fragmentasyon) yöntemlerinden olan sistemik moleküler fragmentasyon (Systematic Molecular Fragmentation, SMF) yaklaşımında kimyasal sistem gruplara ayrılır (G). Her bir grubun enerjisi ayrı ayrı hesaplanır ve molekülün toplam

enerjisi bulunmaya çalışılır. N parçaya ayrılmış bir molekül, gruplarla şu şekilde gösterilir:

$$M = G_1 G_2 G_3 \cdots G_N \quad (110)$$

Grupların sayısı SMF yönteminin seviyesine göre değişir. Molekülün enerjisi:

$$E(M) = E(G_1 G_2 G_3 \cdots G_N) \quad (111)$$

her bir parçanın enerjisi toplanarak bulunur.

$$E_b = \sum_i^{N_{frag}} f_i E(F_i) \quad (112)$$

Burada E_b bağlı (bonded) grupların enerjisinin toplamı, f_i ise i 'nci parça F_i 'nin katsayısıdır. Grupların birbirleriyle bağ olmadan (nonbonded) etkileşimlerinin enerjisi ise:

$$E_{nb} = \sum_{i>j}^{N_{frag}} f_i f_j E(F_i \cdots F_j) \quad (113)$$

olarak ifade edilebilir [49]. SMF yönteminde bağlı etkileşimler $O(N)$ hesaplama maliyetindeyken, bağlı olmaya gruplar arasındaki etkileşimler $O(N^2)$ olmaktadır. Burada N toplam grup sayısıdır. Bağlı olmayan gruplar arasındaki etkileşimlerin maliyeti hızlı artmaktadır. LSSMF yöntemiyle birbirine uzak bağlı olmayan gruplar arasındaki etkileşimler belirli bir uzaklığın üzerindeyse ihmal edilir ve bağlı olmayan gruplar için enerji hesaplama maliyeti yaklaşık olarak doğrusal ölçeklendirilir. LSSMF(m, n) yönteminde seçilen seviyeye göre sistem parçalanır ve etkileşimler hesaplanır. İki farklı parametreye göre seviye belirlenir. Bağlı grup sayısı (m) ve bağlı olmayan grup sayısı (n). Bu parametrelere göre sistem, m bağ yapmış gruplara parçalanır ve n 'lik grup kümeleri olarak bağ yapmamış (nonbonded) enerjileri hesaplanır [30].

LSSMF yöntemiyle çok büyük moleküllerin enerjileri az hesaplama maliyetiyle hesaplanabilir. LSSMF yönteminin CC yöntemleriyle kullanıldığı, yüksek doğrulukta ve düşük hesaplama maliyetiyle hesaplamaların yapılabileceğini gösteren bilimsel çalışmalar

mevcuttur [30]. LSSMF yönteminde her bir parça ayrı ayrı hesaplandığı için paralel olarak hesaplamalar yapmak mümkündür. Esnekliği, kolay kullanılabilirliği ve büyük moleküller için hesaplama maliyetini makul oranlara düşürdüğü için gelecekte hesaplamalı kimya alanında oldukça sık kullanılacak bir yöntem olduğu öngörülmektedir.

Bu tez çalışmasında LPNO-CCSD yöntemi geliştirilmiş ve LSSMF yaklaşımıyla birleştirilerek CCSD yöntemi hızlandırılmıştır. Yaklaşımlarda ihmal edilen durumlardan gelen hataların önemsiz olduğu gözlemlenmiştir.

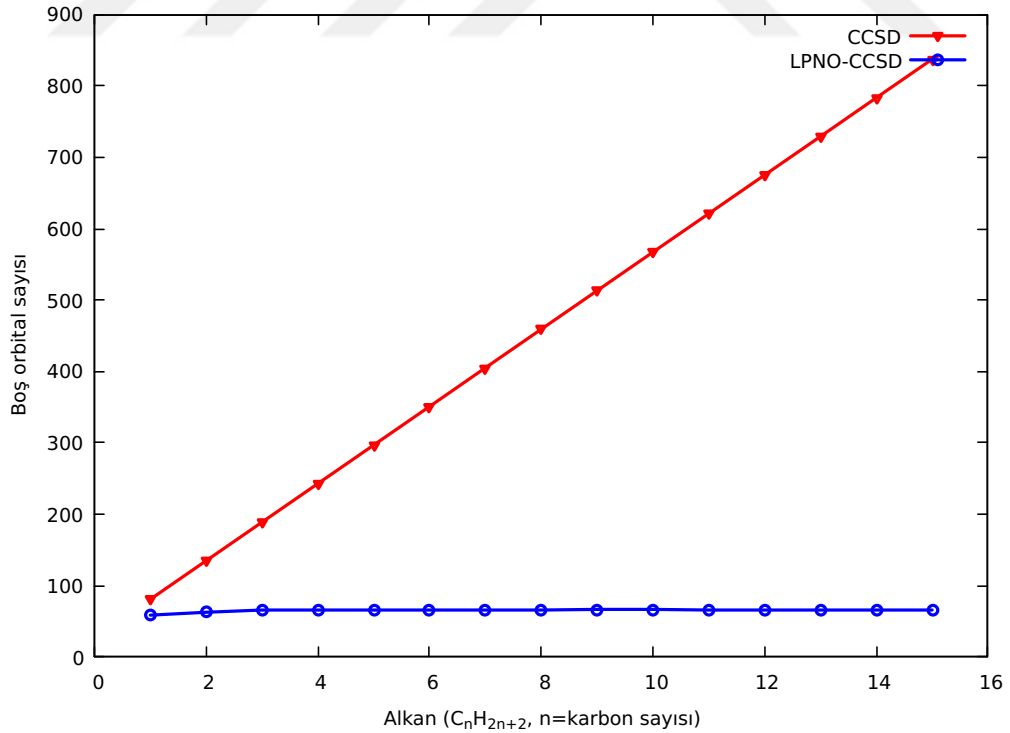


3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada CCSD ve CCSD(T) yöntemlerinin kimyasal sistem büyüdükçe çok hızlı artan işlem ve hafıza maliyetini azaltmak için LPNO yaklaşımıyla LPNO-CCSD ve LPNO-CCSD(T) yöntemleri C++ programlama dili kullanılarak programlanmıştır ve MacroQC uygulamasına eklenmiştir. MacroQC uygulamasında bulunan LSSMF yaklaşımıyla LPNO-CCSD yöntemi birleştirilmiştir. Aşağıda bu geliştirilen yöntemlerin kimyasal sistemlere uygulanmasından elde edilen veriler gösterilecek ve yöntem üzerine tartışılacaktır.

3.1. MO ve PNO Boş Orbital Sayıları

CCSD yönteminde seçilen baz seti ne kadar kaliteliyse hesaplanan enerji de o kadar doğru olmaktadır. Ancak baz setinin kalitesi arttıkça boş orbital sayısı da artmaktadır.



Şekil 3.1. C_nH_{2n+2} (n=1-10) alkan serisi için DF-CCSD/cc-pVTZ ve LPNO-CCSD/cc-pVTZ seviyesinde, boş orbital sayıları karşılaştırması.

LPNO yaklaşımının en güçlü özelliği MO bazındaki boş orbital sayısını azaltmasıdır. Bu sayede kaliteli baz setleriyle az maliyetle hesaplamalara olanak sağlar. Şekil 3.1.'de 1-10 karbonlu alkan serisi için her dolu orbital çiftinin en büyük PNO baz sayısı (59-67) ve MO bazındaki boş orbital sayısı (81-567) arasındaki karşılaştırma görülmektedir.

3.2. LPNO-CCSD ve LSSMF-LPNO-CCSD Karşılaştırmaları

LSSMF yönteminin *ab initio* yöntemlerle uygulanabilirliği ve yakın doğruluk sağlaması bu yöntemin en önemli özelliklerindedir. LSSMF(m, n) yönteminde bağlı olan grup sayıları (m) ve bağlı olmayan grup sayıları (n) etkileşimleri parametrik olarak ayarlanarak işlem hızı ve doğruluk dengesi kurulabilmektedir. Kimyasal sistem ne kadar büyük parçalara (m büyükçe) ayrılırsa o kadar doğru sonuçlara ulaşılabileceği gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.1. C_nH_{2n+2} ($n=11-19$) alkan serisi için LPNO-CCSD/cc-pVTZ ve LSSMF(3,2)-LPNO-CCSD/cc-pVTZ seviyesinde gerçekleştirilen enerji hesabı ve hata değerleri. LSSMF(3,2), 3 bağlı grup ve 2 bağlı olmayan gruplar arasındaki etkileşimlerin dahil edildiği LSSMF seviyesi.

n	Korelasyon Enerjisi (Hartree)		Mutlak Hata (kcal/mol)
	LPNO-CCSD	LSSMF-LPNO-CCSD	
11	-432.747111	-432.748316	0.756
12	-471.978929	-471.980305	0.863
13	-511.210738	-511.212296	0.977
14	-550.442555	-550.444285	1.085
15	-589.674375	-589.676278	1.193
16	-628.906185	-628.908265	1.304
17	-668.138000	-668.140257	1.416
18	-707.369819	-707.372245	1.522
19	-746.601626	-746.604234	1.636
MAE			1.19

Çizelge 3.1.'de LPNO-CCSD yöntemiyle enerjileri hesaplanmış 11-19 karbonlu alkanların LSSMF(3,2)-LPNO-CCSD yöntemleriyle hesaplanan enerjilerin karşılaştırması verilmiştir.

Çizelge 3.2. C_nH_{2n+2} (n=20-30) alkan serisi için LPNO-CCSD/cc-pVTZ ve LSSMF(5,2)-LPNO-CCSD/cc-pVTZ seviyesinde gerçekleştirilen enerji hesabı ve hata değerleri. LSSMF(5,2), 5 bağlı grup ve 2 bağlı olmayan gruplar arasındaki etkileşimlerin dahil edildiği LSSMF seviyesi.

n	Korelasyon Enerjisi (Hartree)		Mutlak Hata (kcal/mol)
	LPNO-CCSD	LSSMF-LPNO-CCSD	
20	-785.833458	-785.833610	0.095
21	-825.065259	-825.065426	0.104
22	-864.297093	-864.297269	0.110
23	-903.528889	-903.529077	0.118
24	-942.760717	-942.760925	0.130
25	-981.992521	-981.992729	0.130
26	-1021.224355	-1021.224575	0.137
27	-1060.456157	-1060.456397	0.150
28	-1099.687982	-1099.688229	0.155
29	-1138.919791	-1138.920051	0.163
30	-1178.151617	-1178.151881	0.165
MAE			0.13

Çizelge 3.2. LPNO-CCSD ve LSSMF(5,2)-LPNO-CCSD yöntemleriyle 20-30 karbon sayılı alkanlar için enerji hesaplarının karşılaştırmaları gösterilmiştir. Bağlı grupların sayısı Çizelge 3.1.'de 3 iken Çizelge 3.2.'de 5'tir. Bağlı grup sayısı arttıkça daha büyük alkanlarla çalışılmasına rağmen hatanın azaldığı görülebilmektedir.

Çizelge 3.3. C₅₀H₁₀₂ alkan izomerleri Pentakontan, 9-ter-bütül-11-heptil-10-hekzil-11-oktil-10-pentilkosan, 8,14-Dietil-9-heptil-13-hekzil-10,15-dimetil-11-pentil-12-propiltrikosan, için sırasıyla LPNO-CCSD/cc-pVDZ ve LSSMF(6,2)-LPNO-CCSD/cc-pVDZ seviyesinde gerçekleştirilen enerji hesabı ve hata değerleri. LSSMF(6,2), 6 bağlı grup ve 2 bağlı olmayan gruplar arasındaki etkileşimlerin dahil edildiği LSSMF seviyesi.

n	Korelasyon Enerjisi (Hartree)		Mutlak Hata (kcal/mol)
	LPNO-CCSD	LSSMF-LPNO-CCSD	
1	-1960.841268	-1960.841954	0.430
2	-1960.748679	-1960.748614	0.041
3	-1960.775491	-1960.775961	0.294
MAE			0.25

Çizelge 3.3.'de LPNO-CCSD ve LSSMF-LPNO-CCSD yöntemlerinin, C₅₀H₁₀₂ alkan molekülünün üç izomeri için cc-pVDZ baz setiyle enerji hesaplarının karşılaştırılması verilmiştir. Doğruluğu arttırmak için LSSMF yaklaşımında 6 bağlı grup ve 2 bağlı olmayan gruplar parametrik olarak seçilmiştir (LSSMF(6,2)).

Çizelge 3.4. Alkan molekülleri ile yapılan LPNO-CCSD ve LSSMF(5,2)-LPNO-CCSD enerji hesaplamaları için süre karşılaştırması.

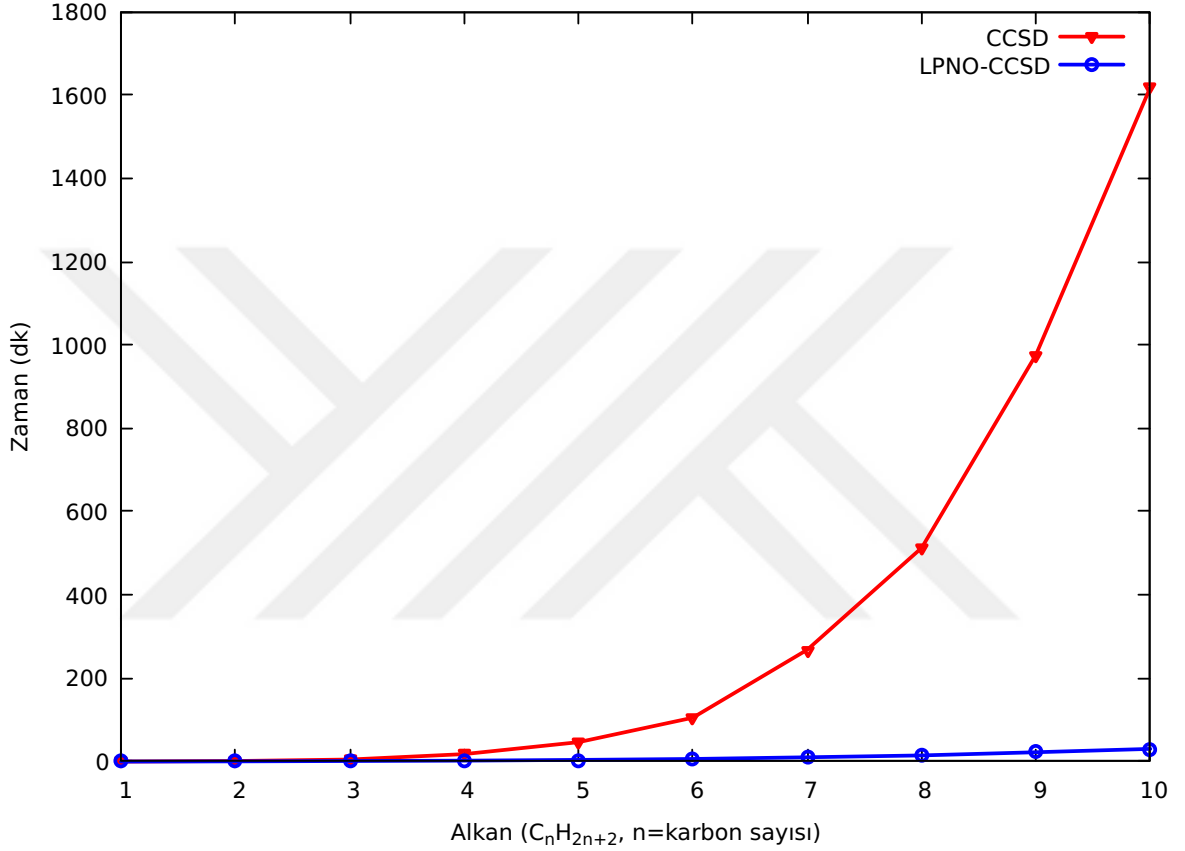
	Hesaplama Süreleri		Süre Oranları*
	LPNO-CCSD (dk)	LSSMF-LPNO-CCSD (dk)	
C ₂₆ H ₅₄	229.48	4.82	%2.10
C ₂₇ H ₅₆	256.52	4.37	%1.70
C ₂₈ H ₅₈	293.36	4.87	%1.66
C ₂₉ H ₆₀	325.77	4.43	%1.36
Ortalama			%1.71

* LSSMF-LPNO-CCSD / LPNO-CCSD

Çizelge 3.4.'de LPNO-CCSD için Intel(R) Xeon(R) Gold 5218 CPU @ 2.30GHz model bilgisayarda 27 işlemci çekirdeği kullanılarak hesaplama yapılmıştır, LSSMF-LPNO-CCSD yönteminde ise her bir fragman paralel olarak çalışılmış ve yavaş adımın süresi gösterilmiştir.

3.3. CCSD ve LPNO-CCSD Karşılaştırmaları

LPNO-CCSD yöntemi ile işlemler daha az boş orbital üzerinden gerçekleştirildiği için MO bazındaki CCSD'ye göre daha hızlıdır.



Şekil 3.2. C_nH_{2n+2} (n=1-10) alkan serisi için DF-CCSD/cc-pVTZ ve LPNO-CCSD/cc-pVTZ seviyesinde, tek çekirdek işlemcide gerçekleştirilen zaman karşılaştırması

Şekil 3.2.'de işlemci modeli *Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2620 v3 @ 2.40GHz* olan bilgisayarın tek çekirdeği kullanılarak yapılan CCSD ve LPNO-CCSD yöntemlerinin zaman karşılaştırılması verilmiştir. Hesaplama yapılan 1-10 karbonlu alkanların, karbon sayısı arttıkça CCSD yönteminin hesaplama süresi üstel olarak artarken, LPNO-CCSD yönteminde bu süre, daha doğrusala yakın bir oranda artmaktadır.

Çizelge 3.5. C_nH_{n+2} ($n=1-15$) alkan serisi için LPNO-CCSD/cc-pVTZ ve CCSD/cc-pVTZ seviyesinde enerji karşılaştırması.

n	Korelasyon Enerjisi (Hartree)		Mutlak Hata (kcal/mol)
	LPNO-CCSD	CCSD	
1	-0.218461	-0.218544	0.052
2	-0.401071	-0.401383	0.195
3	-0.584960	-0.585560	0.376
4	-0.769324	-0.770250	0.581
5	-0.953536	-0.954783	0.782
6	-1.137752	-1.139337	0.994
7	-1.321958	-1.323881	1.206
8	-1.506185	-1.508450	1.421
9	-1.695740	-1.698403	1.670
10	-1.880548	-1.883577	1.900
11	-2.059222	-2.062508	2.061
12	-2.245193	-2.248824	2.278
13	-2.429571	-2.433554	2.499
14	-2.613965	-2.618284	2.710
15	-2.798353	-2.803015	2.925
MAE			1.44

Çizelge 3.6.'de LPNO-CCSD ve CCSD yöntemleriyle, alkan serisi (C_nH_{2n+2} , $n=1-15$) için hesaplanan enerji karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 3.6. Çeşitli moleküller için LPNO-CCSD/cc-pVTZ ve CCSD/cc-pVTZ seviyesinde enerji karşılaştırması.

	Korelasyon Enerjisi (Hartree)		Mutlak Hata (kcal/mol)
	LPNO-CCSD	CCSD	
C ₂ H ₄ O ₂	-0.816489	-0.817395	0.568
C ₃ H ₇ NO	-0.980460	-0.981858	0.877
C ₅ H ₅ N	-1.000376	-1.002285	1.197
C ₄ H ₄ N ₂ OS	-1.434987	-1.438704	2.332
C ₈ H ₇ N	-1.478193	-1.482088	2.444
C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	-1.479607	-1.483251	2.286
C ₆ H ₇ N ₅	-1.949099	-1.955934	4.288
C ₆ H ₇ N ₅ O	-2.177760	-2.185670	4.963
MAE			2.37

Yukarıdaki hesaplanan enerji değerlerinden de anlaşılacağı üzere, kimyasal sistemin büyüklüğü ya da sistemdeki atomların çeşitliliği LPNO yaklaşımının doğruluğunu etkilemektedir.

3.4. LPNO-CCSD(T) Doğruluk Karşılaştırması

LPNO-CCSD yönteminden daha doğru enerjiler hesaplayabilmek için üçlü uyarılmaları içeren enerji düzeltmesi pertürbatif (T) olarak LPNO yaklaşımıyla elde edilmiştir.

Çizelge 3.7. C_nH_{n+2} (n=1-10) alkan serisi için LPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ ve CCSD(T)/cc-pVTZ/cc-pVTZ seviyesinde enerji karşılaştırması.

n	Korelasyon Enerjisi (Hartree)		Mutlak Hata (kcal/mol)
	LPNO-CCSD(T)	CCSD(T)	
1	-0.006115	-0.006271	0.097
2	-0.013025	-0.013493	0.293
3	-0.020114	-0.020977	0.541
4	-0.027372	-0.028659	0.807
5	-0.034563	-0.036282	1.078
6	-0.041757	-0.043911	1.351
7	-0.048955	-0.051546	1.625
8	-0.056155	-0.059187	1.902
9	-0.064108	-0.067658	2.227
10	-0.071381	-0.075383	2.511
MAE			1.24

Bu çalışma kapsamında geliştirilen LPNO-CCSD(T) yönteminin, 1-10 karbonlu alkanlar için karşılaştırması Çizelge 3.7.'de verilmiştir. Küçük boyutlu moleküller için az hata ile hesaplanırsa da molekül büyüdükçe (T) katkısının hatası da büyümektedir. Buna rağmen LPNO-CCSD(T) yöntemi, CCSD ile CCSD(T) arasında enerji doğruluğu sağlamaktadır.

Çizelge 3.8. C_nH_{2n+2} n=1-10 karbon sayılı alkan molekülleri için enerji karşılaştırmaları

n	Korelasyon Enerjisi (Hartree)			
	LPNO-CCSD	CCSD	LPNO-CCSD(T)	CCSD(T)
1	-40.431864	-40.431947	-40.437980	-40.438219
2	-79.660819	-79.661131	-79.673845	-79.674625
3	-118.892550	-118.893150	-118.912664	-118.914127
4	-158.124471	-158.125397	-158.151844	-158.154056
5	-197.356293	-197.357540	-197.390857	-197.393822
6	-236.588135	-236.589720	-236.629893	-236.633631
7	-275.819986	-275.821909	-275.868941	-275.873455
8	-315.051817	-315.054083	-315.107973	-315.113270
9	-354.272711	-354.275373	-354.336819	-354.343031
10	-393.503328	-393.506356	-393.574709	-393.581740
Ortalama	-216.970197	-216.971660	-217.008552	-217.011997

LPNO-CCSD, CCSD, LPNO-CCSD(T), CCSD(T) yaklaşımlarının karşılaştırmaları Çizelge 3.8.'de verilmiştir. Bu tabloya göre LPNO-CCSD(T) yönteminin CCSD(T) yönteminin enerjisine daha yakın sonuç verdiği açıkça görülmektedir.

3.5. NAF Yaklaşımı Karşılaştırmaları

Tez çalışmalarında kullanılan yaklaşımlardan biri de doğal yardımcı baz fonksiyonları (NAF) yaklaşımıdır. Bu yaklaşımla yardımcı baz sayısı azaltılmıştır.

Çizelge 3.9. C_nH_{2n+2} (n=1-15) alkan serisi için LPNO-CCSD yönteminde cc-pVDZ-RI yardımcı baz setiyle, Doğal Yardımcı Baz Fonksiyonları (NAF) uygulanmamış ve 10^{-2} kesme kriteri NAF uygulanmış baz seti sayıları yüzde olarak karşılaştırılması

n	NAF Kesme Kriteri		NAF Kesme Oranı (No-NAF/Cut-NAF 1.0e-2*)
	No-NAF	Cut-NAF 1.0e-2	
1	201	178	%88.5
2	342	297	%86.8
3	483	418	%86.5
4	624	539	%86.3
5	765	661	%86.4
6	906	783	%86.4
7	1047	904	%86.3
8	1188	1026	%86.3
9	1329	1151	%86.6
10	1470	1272	%86.5
11	1611	1391	%86.3
12	1752	1514	%86.4
13	1893	1635	%86.3
14	2034	1758	%86.4
15	2175	1879	%86.3
Ortalama			%86.5

*1.0e-2 = 10^{-2} .

Çizelge 3.9.'de NAF yaklaşımı olmadan ve NAF yaklaşımında kesme kriteri 10^{-2} olan LPNO-CCSD yöntemlerindeki yardımcı baz sayıları ve birbirlerine oranları verilmiştir.

Çizelge 3.10. C₅₀H₁₀₂ alkan molekülünün 3 izomeri sırasıyla Pentakontan, 9-ter-bütil-11-heptil-10-hekzil-11-oktil-10-pentilkosan, 8,14-Dietil-9-heptil-13-hekzil-10,15-dimetil-11-pentil-12-propiltrikosan, için LPNO-CCSD yönteminde cc-pVDZ-RI yardımcı baz setiyle,Doğal Yardımcı Baz Fonksiyonları (NAF) uygulanmamış ve 10⁻² kesme kriteri NAF uygulanmış yardımcı baz seti sayıları yüzde olarak karşılaştırılması

n	NAF Kesme Kriteri		NAF Kesme Oranı (No-NAF/Cut-NAF 1.0e-2*)
	No-NAF	Cut-NAF 1.0e-2	
1	4228	2776	%65.6
2	4228	2787	%65.9
3	4228	2787	%65.9
Ortalama			%65.8

*1.0e-2 = 10⁻².

Çizelge 3.10.'de C₅₀H₁₀₂ alkan molekülünün 3 izomeri için LPNO-CCSD yöntemindeki cc-pVDZ-RI yardımcı baz setinde, NAF uygulanmamış ve kesme kriteri 10⁻² olan NAF yaklaşımı için yardımcı baz seti sayılarının oranları verilmiştir. Kimyasal sistemin büyüklüğü arttıkça NAF yaklaşımıyla yardımcı baz setinin sayısının oransal olarak daha çok azaldığı gözlemlenmiştir.

Yukarıda, hesaplamalarda kullanılan 50 karbonlu alkan moleküllerinin geometrileri daha önce araştırma grubumuz tarafından yapılan bilimsel çalışmalarda bulunmaktadır [30], diğer tüm kimyasal sistemlerin molekül geometrileri ise EK-2'de verilmiştir.

4. SONUÇ

Bu çalışmada LPNO-CCSD ve LPNO-CCSD(T) yöntemleri daha önceki çalışmalar incelenerek geliştirilmiş ve araştırma grubumuz tarafından da geliştirilen LSSMF yöntemiyle birleştirilmiştir. Geliştirilen LPNO-CCSD yönteminin doğruluğu araştırılmış ve birçok farklı kimyasal sistem üzerinde denenmiştir. LPNO-CCSD yaklaşımının orta ölçekli moleküller için oldukça hızlı ve doğruluğu yüksek sonuçlar verdiği daha önceki bilimsel çalışmalarda da olduğu gibi gösterilmiştir [21, 44]. LSSMF yaklaşımının ise *ab initio* yöntemlere uygulanarak doğrusal ölçekli hesaplamalar yaptığı ve LSSMF yaklaşımında kimyasal sistemin büyük parçalar ile yapılan hesaplamalarının daha doğru sonuçlar verdiği bilinmektedir [30]. LPNO yaklaşımı, orta büyüklükteki parçaların hızlı ve az hatayla hesaplanmasını sağladığı için LSSMF-LPNO-CCSD yöntemiyle hem az hesaplama maliyeti hem de daha az hata oranıyla makromoleküler sistemlerin enerjilerinin hesaplanabileceği gösterilmiştir. Verimli enerji hesaplama için geliştirilen LSSMF ve LPNO yaklaşımları, orbital sayısı, atomik bağ ya da baz seti sayısı gibi belli durumları ihmal ederek çalışmaktadır ve doğaları gereği gerçek denklemlere göre hata getirmektedir. Bu hata oranlarının ayarlanması ve sisteme göre değiştirilip daha verimli sonuçlar elde edilebilmeleri için değişken parametreler tanımlanmıştır. Günümüzün teknolojisiyle hesaplanamayacak büyüklükte kimyasal sistemlere ancak yaklaşımlar kullanılarak ulaşılabilmektedir, LSSMF-LPNO-CCSD'de bu yaklaşımlardandır.

Hem LPNO yaklaşımının hem de LSSMF yaklaşımının işlemleri paralelleştirilmeye uygun doğaları vardır. LPNO yaklaşımında her bir dolu orbital çiftine göre işlemler paralelleştirilebilir. Bu sayede işlemler aynı anda bilgisayarın farklı çekirdeklerinde yürütülerek çok daha hızlı işlemler yapılabilir.

LSSMF yönteminin her bir ayrılan parçası için paralel çalışma özelliği MacroQC uygulamasında mevcuttur, bu özellikle her parça aynı anda farklı işlemcilerde hatta farklı bilgisayarlarda hesaplanabilir. LPNO-CCSD yöntemi de her dolu orbital çifti için paralel çalıştırılabilirse, LSSMF-LPNO-CCSD yöntemi çok daha hızlı işlem sağlayabilir.

LPNO-CCSD yönteminde yerelleştirme sadece dolu orbitallerde yapılmaktadır. Yerel

yöntemlerde boş orbitallerin de dolu atomik orbitaller üzerine yansıtılıp (Projected Atomic Orbital, PAO) kullanıldığı yöntemler bulunmaktadır, alan bazlı yerel dolu orbital çiftlerine göre doğal boş orbitaller (Domain-Based Local Pair Natural Orbital, DLPNO) yaklaşımı da bunlardan biridir. DLPNO yaklaşımı ile CC yöntemlerin LPNO-CC'ye göre daha hızlı olduğunun gözlemlendiği çalışmalar vardır [47, 50]. Gelecekteki çalışmalarda LSSMF yaklaşımı ile DLPNO-CCSD yöntemi kullanılarak büyük moleküllerin hesapları yapılabilir. LSSMF-LPNO yaklaşımından daha hızlı sonuçlar vereceği öngörülmektedir.

Bu çalışmada LPNO ile pertürbatif üçlü uyarılma katkısı (T) hesaplayacak bilgisayar kodu geliştirilmiş ancak molekül büyüdükçe hatanın da büyüdüğü gözlemlenmiştir. Buna rağmen LPNO-CCSD(T) yönteminin, MO bazındaki CCSD ve MO bazındaki CCSD(T) arasında bir doğrulukta işlem yaptığı gözlemlenmiştir. Üçlü dolu orbitallere göre doğal boş orbitaller (TNO) için kesme kriteri küçültülerek daha iyi sonuçlar elde edilebilir, ancak bu durum hesaplama süresini ve hafıza maliyetini arttıracaktır.

Yapılan çalışmayla günümüzde hesaplamalı kimya alanında en çok zorlanılan konulardan, makromoleküler sistemlerin enerjilerinin hesaplanması için yeni bir yöntem denenmiştir (LSSMF-LPNO-CCSD). Bu yöntemi uygulayabilmek için LPNO-CCSD yöntemi C++ programlama diliyle programlanıp MacroQC uygulamasına, kullanıma hazır olarak entegre edilmiştir. MacroQC'de geliştirilmiş olan LSSMF yöntemiyle birleştirilerek büyük kimyasal sistemlerin hesaplanması için uygunluğu incelenmiştir.

Kimyasal sistem büyüdükçe doğruluğu yüksek CCSD ve CCSD(T) yöntemlerinin hızlı artan hesaplama maliyetleri LSSMF yaklaşımıyla doğrusal olarak ölçeklendirilebilir. Ancak LSSMF yaklaşımında sistemin ayrıldığı parçalar küçüldükçe hesaplama hızı artarken hesaplamanın doğruluğu azalmaktadır. Bu durum polimerler, proteinler gibi makromoleküllerin doğru ve hızlı bir şekilde hesaplamasını engellemektedir. LPNO-CCSD ve LPNO-CCSD(T) yöntemleri ile orta ölçekli kimyasal sistemlerin enerjileri yüksek doğrulukta ve az hesaplama maliyetiyle hesaplanabilmektedir. LSSMF yaklaşımında, LPNO-CCSD ve LPNO-CCSD(T) yöntemleri kullanılarak makromoleküler boyutlardaki kimyasal sistem daha büyük alt parçalara bölünerek doğruluk artırılmış ve hesaplamanın maliyeti düşük seviyelerde tutulmuştur.

Bu yöntemle daha az kaynak kullanılarak; ilaç bilimi, materyal bilimi gibi alanlarda

kullanılmak için aranan kimyasal sistemler daha hızlı ve daha doğru bir şekilde bulunabilecektir. Bütün bu verilere dayanarak daha kaliteli hesaplama algoritmalarının geliştirilmesi için yeni yolların olabileceği gösterilmiştir. Bu sayede kimya bilimine daha çok katkı sağlanabilecektir.



5. KAYNAKLAR

- [1] A. H. C. (Sunucu). Oktay Sinanoğlu (Konuk), İskele Sancak, Kanal 7, 03.01.2002.
- [2] M. S. Barhaghi, B. Crawford, G. Schwing, D. J. Hardy, J. E. Stone, L. Schwiebert, J. Potoff, E. Tajkhorshid, py-mcmd: Python software for performing hybrid monte carlo/molecular dynamics simulations with gcmc and namd, *Journal of Chemical Theory and Computation* 18 (2022) 4983–4994.
- [3] J. VandeVondele, U. Borštnik, J. Hutter, Linear scaling self-consistent field calculations with millions of atoms in the condensed phase, *Journal of Chemical Theory and Computation* 8 (2012) 3565–3573.
- [4] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *American Physical Society* 28 (1926) 1049.
- [5] J. A. Pople, Quantum chemical models (nobel lecture), *Angewandte Chemie International Edition* 38 (1999) 1894–1902.
- [6] M. Born, J. Oppenheimer, 1. zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der Physik* 389 (1927) 457–484.
- [7] W. Pauli, Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren, *Einführung und Originaltexte* (1925) 229.
- [8] V. Fock, Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik* 61 (1930) 126.
- [9] J. C. Slater, Note on hartree's method, *Physical Review* 35 (1930) 210.
- [10] J. C. Slater, The theory of complex spectra, *Physical Review* 34 (1929) 1293.

- [11] D. R. Hartree, W. Hartree, Self-consistent field, with exchange, for beryllium, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 150 (1935) 9–33.
- [12] R. J. Bartlett, J. F. Stanton, Applications of post-hartree—fock methods: A tutorial, *Reviews in Computational Chemistry* (1994) 65–169.
- [13] R. J. Bartlett, Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry, *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989) 1697–1708.
- [14] R. J. Bartlett, M. Musiał, Coupled-cluster theory in quantum chemistry, *Reviews of Modern Physics* 79 (2007) 291.
- [15] K. Raghavachari, Electron correlation techniques in quantum chemistry: Recent advances, *Annual Review of Physical Chemistry* 42 (1991) 615–642.
- [16] T. D. Crawford, H. F. Schaefer III, An introduction to coupled cluster theory for computational chemists, *Reviews in Computational Chemistry* 14 (2007) 33–136.
- [17] J. Čížek, On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods, *The Journal of Chemical Physics* 45 (1966) 4256–4266.
- [18] R. J. Bartlett, Many-body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules, *Annual Review of Physical Chemistry* 32 (1981) 359–401.
- [19] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples, *The Journal of Chemical Physics* 76 (1982) 1910–1918.
- [20] T. Helgaker, W. Klopper, D. P. Tew, Quantitative quantum chemistry, *Molecular Physics* 106 (2008) 2107–2143.

- [21] F. Neese, A. Hansen, D. G. Liakos, Efficient and accurate approximations to the local coupled cluster singles doubles method using a truncated pair natural orbital basis, *The Journal of Chemical Physics* 131 (2009) 064103.
- [22] S. Saebo/, P. Pulay, Fourth-order moller–plessett perturbation theory in the local correlation treatment. i. method, *The Journal of Chemical Physics* 86 (1987) 914–922.
- [23] P. Pulay, Localizability of dynamic electron correlation, *Chemical Physics Letters* 100 (1983) 151–154.
- [24] H.-J. Werner, C. Köppl, Q. Ma, M. Schwilk, Explicitly correlated local electron correlation methods, *Fragmentation: Toward Accurate Calculations on Complex Molecular Systems* (2017) 1–79.
- [25] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. Martin, F. Neese, Exploring the accuracy limits of local pair natural orbital coupled-cluster theory, *Journal of Chemical Theory and Computation* 11 (2015) 1525–1539.
- [26] L. M. Huntington, A. Hansen, F. Neese, M. Nooijen, Accurate thermochemistry from a parameterized coupled-cluster singles and doubles model and a local pair natural orbital based implementation for applications to larger systems, *The Journal of Chemical Physics* 136 (2012) 064101.
- [27] V. Ganesh, R. K. Dongare, P. Balanarayan, S. R. Gadre, Molecular tailoring approach for geometry optimization of large molecules: Energy evaluation and parallelization strategies, *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006) 104109.
- [28] D. W. Zhang, J. Zhang, Molecular fractionation with conjugate caps for full quantum mechanical calculation of protein–molecule interaction energy, *The Journal of Chemical Physics* 119 (2003) 3599–3605.
- [29] M. A. Collins, V. A. Deev, Accuracy and efficiency of electronic energies from systematic molecular fragmentation, *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006) 104104.

- [30] U. Bozkaya, B. Ermis, Linear-scaling systematic molecular fragmentation approach for perturbation theory and coupled-cluster methods, *Journal of Chemical Theory and Computation* 18 (2022) 5349–5359.
- [31] M. A. Collins, R. P. Bettens, Energy-based molecular fragmentation methods, *Chemical Reviews* 115 (2015) 5607–5642.
- [32] U. Bozkaya, B. Ermiş, Y. Alagöz, A. Ünal, A. K. Uyar, MacroQC 1.0: An electronic structure theory software for large-scale applications, *The Journal of Chemical Physics* 156 (2022) 044801.
- [33] A. E. DePrince III, C. D. Sherrill, Accuracy and efficiency of coupled-cluster theory using density fitting/cholesky decomposition, frozen natural orbitals, and at 1-transformed hamiltonian, *Journal of Chemical Theory and Computation* 9 (2013) 2687–2696.
- [34] B. I. Dunlap, J. W. Connolly, J. R. Sabin, On the applicability of lcao- $x\alpha$ methods to molecules containing transition metal atoms: The nickel atom and nickel hydride, *International Journal of Quantum Chemistry* 12 (1977) 81–87.
- [35] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, On some approximations in applications of $X\alpha$ theory, *The Journal of Chemical Physics* 71 (1979) 3396–3402.
- [36] R. Polly, H.-J. Werner*, F. R. Manby, P. J. Knowles, Fast hartree–fock theory using local density fitting approximations, *Molecular Physics* 102 (2004) 2311–2321.
- [37] H.-J. Werner, F. R. Manby, P. J. Knowles, Fast linear scaling second-order møller-plesset perturbation theory (mp2) using local and density fitting approximations, *The Journal of Chemical Physics* 118 (2003) 8149–8160.
- [38] M. Kállay, A systematic way for the cost reduction of density fitting methods, *The Journal of Chemical Physics* 141 (2014) 244113.

- [39] I. Shavitt, R. J. Bartlett, Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory, Cambridge university press, **2009**.
- [40] R. J. Bartlett, Coupled-cluster theory: An overview of recent developments, Modern Electronic Structure Theory: Part II (**1995**) 1047–1131.
- [41] M. Hofmann, H. F. Schaefer, Computational chemistry, in: R. A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), third edition ed., Academic Press, New York, **2003**, pp. 487–506.
- [42] U. Bozkaya, C. D. Sherrill, Analytic energy gradients for the coupled-cluster singles and doubles with perturbative triples method with the density-fitting approximation, The Journal of Chemical Physics 147 (**2017**) 044104.
- [43] A. C. Scheiner, G. E. Scuseria, J. E. Rice, T. J. Lee, H. F. Schaefer III, Analytic evaluation of energy gradients for the single and double excitation coupled cluster (ccsd) wave function: Theory and application, The Journal of Chemical Physics 87 (**1987**) 5361–5373.
- [44] A. Hansen, Development of efficient and accurate approximations to single reference correlation methods using pair natural orbitals, Ph.D. thesis, Universitäts-und Landesbibliothek Bonn, **2012**.
- [45] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, Efficient and accurate local approximations to coupled-electron pair approaches: An attempt to revive the pair natural orbital method, The Journal of Chemical Physics 130 (**2009**) 114108.
- [46] S. F. Boys, Construction of some molecular orbitals to be approximately invariant for changes from one molecule to another, Reviews of Modern Physics 32 (**1960**) 296.
- [47] C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals, The Journal of Chemical Physics 139 (**2013**) 134101.

- [48] T. J. Lee, A. P. Rendell, P. R. Taylor, Comparison of the quadratic configuration interaction and coupled-cluster approaches to electron correlation including the effect of triple excitations, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 5463–5468.
- [49] V. Deev, M. A. Collins, Approximate ab initio energies by systematic molecular fragmentation, *The Journal of Chemical Physics* 122 (2005) 154102.
- [50] C. Riplinger, F. Neese, An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method, *The Journal of Chemical Physics* 138 (2013) 034106.



EKLER

EK 1 – LPNO Pertürbatif Üçlü Uyarılma (T) Katkısı Tam Denklemleri

$$\begin{aligned}
 W_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} &= \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}ir} t_{\bar{e}\bar{c}}^{jk} (i\bar{a}|\bar{b}\bar{e}) - \sum_m^{occ} t_{\bar{a}\bar{b}}^{im} \langle jk|m\bar{c} \rangle \\
 &+ \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}ir} t_{\bar{e}\bar{b}}^{kj} (i\bar{a}|\bar{c}\bar{e}) - \sum_m^{occ} t_{\bar{a}\bar{c}}^{im} \langle kj|m\bar{b} \rangle \\
 &+ \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}ir} t_{\bar{e}\bar{c}}^{ik} (j\bar{b}|\bar{a}\bar{e}) - \sum_m^{occ} t_{\bar{b}\bar{a}}^{jm} \langle ik|m\bar{c} \rangle \\
 &+ \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}ir} t_{\bar{e}\bar{a}}^{ki} (j\bar{b}|\bar{c}\bar{e}) - \sum_m^{occ} t_{\bar{b}\bar{c}}^{jm} \langle ki|m\bar{a} \rangle \\
 &+ \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}ir} t_{\bar{e}\bar{b}}^{ij} (k\bar{c}|\bar{a}\bar{e}) - \sum_m^{occ} t_{\bar{c}\bar{a}}^{km} \langle ij|m\bar{b} \rangle \\
 &+ \sum_{\bar{e}}^{\bar{v}ir} t_{\bar{e}\bar{a}}^{ji} (k\bar{c}|\bar{b}\bar{e}) - \sum_m^{occ} t_{\bar{c}\bar{b}}^{km} \langle ji|m\bar{a} \rangle
 \end{aligned} \tag{114}$$

$$V_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} = W_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} + t_{\bar{a}}^i (j\bar{b}|k\bar{c}) + t_{\bar{b}}^j (i\bar{a}|k\bar{c}) + t_{\bar{c}}^k (i\bar{a}|j\bar{b}) \tag{115}$$

$$\begin{aligned}
 X_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} &= W_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} \tilde{V}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} + W_{\bar{a}\bar{c}\bar{b}}^{ijk} \tilde{V}_{\bar{a}\bar{c}\bar{b}}^{ijk} \\
 &= W_{\bar{b}\bar{a}\bar{c}}^{ijk} \tilde{V}_{\bar{b}\bar{a}\bar{c}}^{ijk} + W_{\bar{b}\bar{c}\bar{a}}^{ijk} \tilde{V}_{\bar{b}\bar{c}\bar{a}}^{ijk} \\
 &= W_{\bar{c}\bar{a}\bar{b}}^{ijk} \tilde{V}_{\bar{c}\bar{a}\bar{b}}^{ijk} + W_{\bar{c}\bar{b}\bar{a}}^{ijk} \tilde{V}_{\bar{c}\bar{b}\bar{a}}^{ijk}
 \end{aligned} \tag{116}$$

$$Y_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} = \tilde{V}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} + \tilde{V}_{\bar{b}\bar{c}\bar{a}}^{ijk} + \tilde{V}_{\bar{c}\bar{b}\bar{a}}^{ijk} \tag{117}$$

$$Z_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} = \tilde{V}_{\bar{a}\bar{c}\bar{b}}^{ijk} + \tilde{V}_{\bar{b}\bar{a}\bar{c}}^{ijk} + \tilde{V}_{\bar{c}\bar{b}\bar{a}}^{ijk} \tag{118}$$

$$\tilde{V}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} = V_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} / (1 + \delta_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}) \quad (119)$$

$$\delta_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} = \delta_{\bar{a}\bar{b}} + \delta_{\bar{b}\bar{c}} + \delta_{\bar{a}\bar{c}} \quad (120)$$

Enerji denklemi:

$$E_{(T)} = \sum_{i \geq j \geq k}^{occ} \sum_{\bar{a} \geq \bar{b} \geq \bar{c}}^{vir} \left[\begin{aligned} & (Y_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} - 2Z_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk}) \times (W_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} + W_{\bar{b}\bar{c}\bar{a}}^{ijk} + W_{\bar{c}\bar{a}\bar{b}}^{ijk}) \\ & + (Z_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} - 2Y_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk}) \times (W_{\bar{a}\bar{c}\bar{b}}^{ijk} + W_{\bar{b}\bar{a}\bar{c}}^{ijk} + W_{\bar{c}\bar{b}\bar{a}}^{ijk}) \\ & + 3X_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} \end{aligned} \right] \times (2 - \delta_{ijk}) / D_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} \quad (121)$$

Burada payda denklemi:

$$D_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}^{ijk} = f_{ii} + f_{jj} + f_{kk} - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c \quad (122)$$

ve

$$\delta_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} = \delta_{\bar{a}\bar{b}} + \delta_{\bar{b}\bar{c}} + \delta_{\bar{a}\bar{c}} \quad (123)$$

EK 2 – Tez Çalışmasında Kullanılan Kimyasal Sistemlerin Geometrileri

Bu bölümde hesaplamalar ve karşılaştırmalarda kullanılan kimyasal sistemlerin geometrileri kartezyen koordinat formatında verilecektir.

C₂H₄O₂

C	-0.11985517	0.53438939	4.36008118
O	-0.58804476	1.58383601	3.98082079
O	0.28335741	-0.44317387	3.52079591
H	0.11465259	-0.11726029	2.61939066
C	0.09009913	0.13740231	5.79148697
H	-0.21986702	0.94673889	6.44147585
H	-0.48598160	-0.75922167	6.00843808
H	1.13859655	-0.09872978	5.95650555

C₃H₇NO

C	1.62971482	0.50301252	0.27011189
H	1.64157338	1.45923792	-0.24808286
H	2.31531919	-0.18355470	-0.21758635
H	1.96974564	0.64936024	1.29398105
C	0.26182776	-0.13286122	0.31456221
O	0.09925265	-1.30961602	0.61183995
N	-0.77350225	0.70251214	0.02207590
H	-0.56901138	1.66655677	-0.16581434
C	-2.15001214	0.26596865	0.09505328
H	-2.14473761	-0.81940745	0.10091210
H	-2.64054318	0.61582035	1.00360442
H	-2.70774393	0.62075110	-0.76826057

C₄H₄N₂O₂

N	-2.0113587	1.2132073	-0.0980673
C	-2.0257076	0.6971797	-1.3644029
H	-2.2975208	1.3910592	-2.1456459
C	-1.7145226	-0.5919651	-1.6124892
H	-1.7272873	-0.9908466	-2.6120050
C	-1.3089605	-1.4575340	-0.5205890
O	-0.9205926	-2.6110864	-0.6260457
N	-1.3768885	-0.8397454	0.7346356
H	-1.0518040	-1.3862229	1.5233710
C	-1.6459909	0.4852113	1.0187267
O	-1.5611090	0.9718061	2.1298059
H	-2.1294635	2.2015046	0.0568134

C₄H₄N₂OS

S	-0.2983354	-0.0000513	0.0606545
C	-0.2090863	-0.0000888	1.7027085
N	0.9916329	-0.0001803	2.3727915
C	1.1063707	0.0000024	3.7325291
C	0.0163475	0.0001662	4.5304894
C	-1.2953719	0.0000721	3.9249070
N	-1.2941374	-0.0000268	2.5353745
O	-2.3533146	0.0000820	4.5510728
H	0.0943097	0.0003348	5.6041112
H	1.8067829	-0.0002554	1.7802008
H	-2.2194333	0.0000304	2.0853365
H	2.1154718	0.0000158	4.1172107

C₅H₅N

N	2.53321129	-0.95002930	0.04251789
C	3.73499010	-1.54320554	0.04459773
H	3.72976625	-2.62616799	0.06648690
C	4.94092634	-0.84824698	0.02059635
H	5.87736466	-1.38778216	0.02369036
C	4.90860873	0.54205748	-0.00715036
H	5.82398367	1.11730853	-0.02633187
C	3.66892840	1.17234361	-0.00962746
H	3.58915567	2.24990219	-0.03071603
C	2.51501483	0.39233399	0.01556620
H	1.53510443	0.85599657	0.01390336

C₆H₇N₅

N	1.4233678	-2.5755572	-0.0177928
C	2.4164068	-1.6737862	-0.0069340
N	3.6894208	-2.0970069	0.0011813
C	4.6820785	-1.1903949	0.0099205
N	4.6008957	0.1417597	0.0124822
C	3.3223927	0.5333463	0.0042869
C	2.1894368	-0.2816944	-0.0057960
N	1.0473244	0.4790858	-0.0114405

C	1.4850348	1.7325334	-0.0051890
N	2.8426160	1.8225456	0.0046153
H	5.6822446	-1.6040945	0.0161209
H	0.8406886	2.5978945	-0.0067705
C	3.6543123	3.0217765	0.0114721
H	1.6817907	-3.5456829	-0.0088365
H	0.4430037	-2.3144424	-0.0119382
H	4.2913482	3.0300392	0.8917344
H	4.2797691	3.0498799	-0.8767515
H	2.9957930	3.8849549	0.0253861

C₆H₇H₅O

O	2.2125806	-0.0495287	-0.7919145
C	1.1295844	-0.0091268	-1.3874888
N	-0.0672022	0.0855128	-0.6713507
C	-1.3285435	0.1453481	-1.2005422
N	-1.5812601	0.1027260	-2.4911624
C	-0.4460576	0.0088365	-3.2186883
C	0.8814078	-0.0466784	-2.7933188
N	1.7434051	-0.1366731	-3.8585399
C	0.9419745	-0.1354113	-4.9081560
N	-0.3886567	-0.0498363	-4.5825778
N	-2.3394192	0.3029765	-0.3108597
H	0.0331014	0.0898348	0.3565931
H	1.2604461	-0.1939844	-5.9363793
C	-1.5258946	-0.0225882	-5.4753265
H	-3.2566158	0.1569838	-0.6925288
H	-2.1947491	0.0836423	0.6730029
H	-2.1741480	-0.8737721	-5.2827842
H	-2.0939825	0.8923400	-5.3277349
H	-1.1628640	-0.0654072	-6.4980769

C₈H₇N

H	-2.9417647	0.8953834	2.2239054
C	-2.0220674	0.4258540	1.9013549
C	-0.8149418	1.0740453	2.1066982
H	-0.7851529	2.0443812	2.5856086
C	0.3704286	0.4492852	1.6847458

C	1.7508619	0.8038935	1.7194004
H	2.1870108	1.6998281	2.1275903
C	2.4451359	-0.2310742	1.1353313
N	1.5646462	-1.2137812	0.7555384
C	0.2861214	-0.8269486	1.0618752
C	-0.9284667	-1.4853121	0.8606937
H	-0.9729200	-2.4554847	0.3834013
C	-2.0792848	-0.8417668	1.2876443
H	-3.0389974	-1.3203846	1.1468400
H	1.8075741	-2.0366963	0.2333038
H	3.5028794	-0.3485344	0.9695233

Metan (CH₄)

C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
H	0.62760000	0.62760000	0.62760000
H	0.62760000	-0.62760000	-0.62760000
H	-0.62760000	0.62760000	-0.62760000
H	-0.62760000	-0.62760000	0.62760000

Etan (C₂H₆)

C	0.00000000	0.00000000	0.76800000
C	0.00000000	0.00000000	-0.76800000
H	-1.01920000	0.00000000	1.15730000
H	0.50960000	0.88260000	1.15730000
H	0.50960000	-0.88260000	1.15730000
H	1.01920000	0.00000000	-1.15730000
H	-0.50960000	-0.88260000	-1.15730000
H	-0.50960000	0.88260000	-1.15730000

Propan (C₃H₈)

C	0.00000000	0.58630000	0.00000000
C	-1.26810000	-0.26260000	0.00000000
C	1.26810000	-0.26260000	0.00000000
H	0.00000000	1.24490000	0.87600000
H	-0.00030000	1.24530000	-0.87580000
H	-2.15760000	0.37420000	0.00000000

H	2.15760000	0.37430000	0.00000000
H	-1.32710000	-0.90140000	0.88000000
H	-1.32710000	-0.90140000	-0.88000000
H	1.32710000	-0.90140000	-0.88000000
H	1.32720000	-0.90140000	0.88000000

n-Bütan (C₄H₁₀)

C	0.00000000	0.76630000	0.00000000
C	0.00000000	-0.76630000	0.00000000
C	-1.40520000	1.37260000	0.00000000
C	1.40520000	-1.37260000	0.00000000
H	0.55470000	1.12710000	0.87540000
H	0.55470000	1.12710000	-0.87540000
H	-0.55470000	-1.12710000	0.87540000
H	-0.55470000	-1.12710000	-0.87540000
H	-1.37150000	2.46560000	0.00000000
H	1.37150000	-2.46560000	0.00000000
H	-1.97340000	1.06060000	-0.88210000
H	-1.97340000	1.06060000	0.88210000
H	1.97340000	-1.06060000	-0.88210000
H	1.97340000	-1.06060000	0.88210000

n-Pentan (C₅H₁₂)

C	0.00000000	0.00000000	0.31470000
C	0.00000000	1.28340000	-0.52250000
C	0.00000000	-1.28340000	-0.52250000
C	0.00000000	2.55860000	0.32380000
C	0.00000000	-2.55860000	0.32380000
H	0.87580000	0.00000000	0.97750000
H	-0.87580000	0.00000000	0.97750000
H	0.87530000	1.28380000	-1.18400000
H	-0.87530000	1.28380000	-1.18400000
H	-0.87530000	-1.28380000	-1.18400000
H	0.87530000	-1.28380000	-1.18400000
H	0.00000000	3.45620000	-0.30120000
H	0.00000000	-3.45620000	-0.30120000
H	-0.88210000	2.60740000	0.97010000
H	0.88210000	2.60740000	0.97010000

H	0.88210000	-2.60740000	0.97010000
H	-0.88210000	-2.60740000	0.97010000

n-Heksan (C₆H₁₄)

C	1.39160000	2.91240000	0.00000000
C	-1.39160000	-2.91240000	0.00000000
C	0.00000000	0.76600000	0.00000000
C	0.00000000	-0.76600000	0.00000000
C	-1.40320000	-1.38200000	0.00000000
C	1.40320000	1.38200000	0.00000000
H	-2.40550000	-3.32270000	0.00000000
H	2.40550000	3.32270000	0.00000000
H	0.87690000	3.30630000	0.88210000
H	0.87690000	3.30630000	-0.88210000
H	-0.87690000	-3.30630000	-0.88210000
H	-0.87690000	-3.30630000	0.88210000
H	1.95740000	1.02100000	-0.87520000
H	1.95740000	1.02100000	0.87520000
H	-1.95740000	-1.02100000	-0.87520000
H	-1.95740000	-1.02100000	0.87520000
H	-0.55380000	1.12930000	0.87600000
H	-0.55380000	1.12930000	-0.87600000
H	0.55380000	-1.12930000	-0.87600000
H	0.55380000	-1.12930000	0.87600000

n-Heptan (C₇H₁₆)

C	0.00000000	0.00000000	0.49470000
C	0.00000000	1.28290000	-0.34370000
C	0.00000000	-1.28290000	-0.34370000
C	0.00000000	2.56680000	0.49370000
C	0.00000000	-2.56680000	0.49370000
C	0.00000000	3.84240000	-0.35260000
C	0.00000000	-3.84240000	-0.35260000
H	-0.87660000	0.00000000	1.15560000
H	0.87660000	0.00000000	1.15560000
H	-0.87650000	1.28380000	-1.00480000
H	0.87650000	1.28380000	-1.00480000
H	0.87650000	-1.28380000	-1.00480000

H	-0.87650000	-1.28380000	-1.00480000
H	0.87590000	2.56620000	1.15390000
H	-0.87590000	2.56620000	1.15390000
H	-0.87590000	-2.56620000	1.15390000
H	0.87590000	-2.56620000	1.15390000
H	0.00000000	4.73890000	0.27370000
H	0.88270000	3.88890000	-0.99820000
H	-0.88270000	3.88890000	-0.99820000
H	0.00000000	-4.73890000	0.27370000
H	-0.88270000	-3.88890000	-0.99820000
H	0.88270000	-3.88890000	-0.99820000

n-Oktan (C₈H₁₈)

C	0.00250000	0.76660000	0.00000000
C	-0.00250000	-0.76660000	0.00000000
C	-1.40050000	1.38380000	0.00000000
C	1.40050000	-1.38380000	0.00000000
C	-1.40050000	2.91680000	0.00000000
C	1.40050000	-2.91680000	0.00000000
C	-2.80670000	3.52270000	0.00000000
C	2.80670000	-3.52270000	0.00000000
H	0.55630000	1.12660000	0.87680000
H	0.55630000	1.12660000	-0.87680000
H	-0.55630000	-1.12660000	0.87680000
H	-0.55630000	-1.12660000	-0.87680000
H	-1.95470000	1.02370000	-0.87660000
H	-1.95470000	1.02370000	0.87660000
H	1.95470000	-1.02370000	-0.87660000
H	1.95470000	-1.02370000	0.87660000
H	-0.84750000	3.27710000	0.87610000
H	-0.84750000	3.27710000	-0.87610000
H	0.84750000	-3.27710000	0.87610000
H	0.84750000	-3.27710000	-0.87610000
H	-2.77190000	4.61580000	0.00000000
H	-3.37280000	3.20880000	-0.88270000
H	-3.37280000	3.20880000	0.88270000
H	2.77190000	-4.61580000	0.00000000
H	3.37280000	-3.20880000	-0.88270000
H	3.37280000	-3.20880000	0.88270000

n-Nonan (C₉H₂₀)

C	-4.99698600	0.36383200	-0.00000200
C	-3.75024200	-0.48195100	0.00000700
C	-2.49951800	0.37096000	-0.00000400
C	-1.24980000	-0.48288200	0.00000300
C	0.00000100	0.37106700	-0.00000300
C	1.24979800	-0.48288200	0.00000100
C	2.49951700	0.37096000	0.00000000
C	3.75024100	-0.48195100	-0.00000100
C	4.99698800	0.36383200	0.00000000
H	-5.90627300	-0.28447500	0.00000600
H	-5.03037100	1.01776700	0.90489100
H	-5.03037200	1.01774600	-0.90491000
H	-3.74726000	-1.14877500	0.90264700
H	-3.74726100	-1.14879700	-0.90261600
H	-2.49998300	1.03734700	-0.90267900
H	-2.49998000	1.03736800	0.90265600
H	-1.24977400	-1.14930400	0.90270600
H	-1.24977400	-1.14931800	-0.90269000
H	0.00000200	1.03748300	-0.90270800
H	0.00000400	1.03749300	0.90269400
H	1.24976800	-1.14930800	0.90270200
H	1.24976900	-1.14931400	-0.90269500
H	2.49998100	1.03735800	-0.90266700
H	2.49998200	1.03735700	0.90266700
H	3.74725700	-1.14878800	0.90262900
H	3.74725700	-1.14878500	-0.90263400
H	5.90627500	-0.28447800	0.00000100
H	5.03037800	1.01775600	-0.90490000
H	5.03037700	1.01775600	0.90490100

n-Dekan (C₁₀H₂₂)

C	5.63024600	-0.28503500	0.00000300
C	4.36362000	0.53064100	-0.00000300
C	3.13369200	-0.35196300	0.00000000
C	1.86390600	0.47171100	-0.00000300
C	0.63492500	-0.41191100	-0.00000100
C	-0.63492600	0.41191400	0.00000000

C	-1.86390600	-0.47171000	-0.00000300
C	-3.13369100	0.35196300	0.00000100
C	-4.36362000	-0.53064300	-0.00000300
C	-5.63024600	0.28503300	0.00000700
H	6.52375000	0.38486600	-0.00000400
H	5.67929500	-0.93796700	0.90491200
H	5.67929300	-0.93798500	-0.90489200
H	4.34466500	1.19721600	0.90263200
H	4.34466800	1.19720800	-0.90264300
H	3.15011400	-1.01815800	-0.90267200
H	3.15011400	-1.01815300	0.90267500
H	1.84791900	1.13794800	0.90270000
H	1.84792000	1.13794400	-0.90270900
H	0.65088500	-1.07813500	-0.90271100
H	0.65088600	-1.07813400	0.90270900
H	-0.65088700	1.07813400	0.90271200
H	-0.65088700	1.07813900	-0.90270800
H	-1.84792200	-1.13794100	-0.90271000
H	-1.84792000	-1.13794800	0.90269900
H	-3.15011100	1.01815100	0.90267800
H	-3.15011100	1.01816000	-0.90266900
H	-4.34466700	-1.19720600	-0.90264700
H	-4.34466400	-1.19722200	0.90262800
H	-6.52375200	-0.38486600	0.00000000
H	-5.67929400	0.93796600	0.90491500
H	-5.67929500	0.93798500	-0.90488800

n-Undekan (C₁₁H₂₄)

C	0.0000100	0.4696660	0.0000630
C	-1.2832190	-0.3701490	-0.0002140
C	1.2831740	-0.3702020	-0.0000800
C	-2.5669330	0.4689360	0.0001400
C	2.5668920	0.4688840	-0.0001330
C	-3.8497240	-0.3712130	-0.0001500
C	3.8497560	-0.3712150	0.0000040
C	-5.1341510	0.4668670	-0.0000360
C	5.1341640	0.4668780	-0.0000550
C	-6.4098750	-0.3807270	0.0002070
C	6.4099000	-0.3807010	0.0002100
H	0.0000290	1.1322200	-0.8772880

H	-0.0000230	1.1317930	0.8777330
H	-1.2830360	-1.0321710	-0.8779640
H	-1.2830330	-1.0328680	0.8770090
H	1.2830480	-1.0326200	0.8773650
H	1.2829360	-1.0325350	-0.8775880
H	-2.5672110	1.1309310	0.8779420
H	-2.5672630	1.1316570	-0.8771170
H	2.5671980	1.1313320	0.8773290
H	2.5672220	1.1311550	-0.8777280
H	-3.8502690	-1.0335530	-0.8778260
H	-3.8503860	-1.0339790	0.8772050
H	3.8503230	-1.0336710	0.8775970
H	3.8503700	-1.0338660	-0.8774390
H	-5.1337290	1.1284530	0.8769600
H	-5.1339700	1.1282930	-0.8771520
H	5.1337980	1.1285780	0.8768550
H	5.1339210	1.1282030	-0.8772480
H	-7.3080870	0.2453790	-0.0002920
H	-6.4554110	-1.0280420	-0.8830320
H	-6.4557260	-1.0271040	0.8841120
H	6.4554510	-1.0274900	0.8838320
H	6.4557410	-1.0276150	-0.8833020
H	7.3081360	0.2453790	0.0003090

n-Dodekan (C₁₂H₂₆)

C	0.6344320	0.4306300	0.0000910
C	-0.6344420	-0.4307020	0.0000480
C	1.9318720	-0.3870750	0.0000400
C	-1.9318550	0.3870410	0.0001040
C	3.2008250	0.4741490	0.0000500
C	-3.2008410	-0.4741430	0.0000310
C	4.4982280	-0.3433080	-0.0000310
C	-4.4982170	0.3433480	-0.0000180
C	5.7676230	0.5173480	-0.0001410
C	-5.7676180	-0.5173090	-0.0000660
C	7.0582340	-0.3073730	-0.0000080
C	-7.0582410	0.3073950	-0.0000730
H	0.6232310	1.0928720	0.8776080
H	0.6232120	1.0929470	-0.8773730
H	-0.6232340	-1.0930420	0.8774910

H	-0.6232460	-1.0929230	-0.8774880
H	1.9430440	-1.0493090	-0.8774780
H	1.9430810	-1.0493990	0.8774900
H	-1.9430300	1.0493720	-0.8773420
H	-1.9430310	1.0492610	0.8776310
H	3.1896580	1.1363940	0.8775990
H	3.1896020	1.1364830	-0.8774330
H	-3.1897050	-1.1364510	0.8775320
H	-3.1896140	-1.1364070	-0.8775060
H	4.5103970	-1.0057590	-0.8775470
H	4.5105120	-1.0057440	0.8774950
H	-4.5104770	1.0057920	0.8774990
H	-4.5104010	1.0057860	-0.8775440
H	5.7556490	1.1786420	-0.8772770
H	5.7556310	1.1788830	0.8768160
H	-5.7556520	-1.1787490	0.8769590
H	-5.7556070	-1.1786880	-0.8771380
H	7.1157440	-0.9528430	0.8838830
H	7.1153280	-0.9537540	-0.8832640
H	7.9451460	0.3346590	-0.0005510
H	-7.1156770	0.9531190	-0.8837810
H	-7.9451340	-0.3346620	0.0001940
H	-7.1154280	0.9535150	0.8833660

n-Tridekan (C₁₃H₂₈)

C	0.0000010	-0.3764250	-0.0001100
C	1.2834840	0.4630320	-0.0001100
C	-1.2834900	0.4630290	-0.0001150
C	2.5664820	-0.3771600	-0.0001190
C	-2.5664890	-0.3771610	-0.0000630
C	3.8504690	0.4615250	-0.0000150
C	-3.8504660	0.4615290	-0.0000210
C	5.1330590	-0.3789810	0.0000080
C	-5.1330580	-0.3789760	-0.0000100
C	6.4177550	0.4587000	0.0001130
C	-6.4177530	0.4587020	0.0001290
C	7.6931950	-0.3892780	0.0001440
C	-7.6931870	-0.3892820	0.0001290
H	-0.0000020	-1.0388000	0.8773750
H	-0.0000020	-1.0388150	-0.8775840

H	1.2836750	1.1253720	0.8773990
H	1.2836680	1.1253880	-0.8776070
H	-1.2836580	1.1254020	0.8773710
H	-1.2836880	1.1253520	-0.8776370
H	2.5661330	-1.0394850	-0.8776350
H	2.5660710	-1.0395920	0.8773170
H	-2.5661400	-1.0395490	-0.8775320
H	-2.5660760	-1.0395280	0.8774210
H	3.8510270	1.1239380	-0.8775040
H	3.8509390	1.1238370	0.8775500
H	-3.8509650	1.1238740	0.8775190
H	-3.8510000	1.1239130	-0.8775310
H	5.1334150	-1.0415740	0.8774960
H	5.1335050	-1.0414910	-0.8775430
H	-5.1335090	-1.0414610	-0.8775800
H	-5.1334060	-1.0415970	0.8774580
H	6.4177170	1.1202400	-0.8769190
H	6.4176240	1.1201750	0.8771930
H	-6.4176250	1.1201330	0.8772430
H	-6.4177190	1.1202860	-0.8768700
H	7.7386120	-1.0362540	0.8836370
H	8.5916340	0.2365220	0.0003230
H	7.7388080	-1.0360270	-0.8835060
H	-7.7386980	-1.0361510	-0.8834390
H	-7.7387060	-1.0361410	0.8837040
H	-8.5916300	0.2365120	0.0001210

n-Tetradekan (C₁₄H₃₀)

C	-0.6469220	-0.4117000	0.0001650
C	0.6469320	0.4116720	0.0001620
C	-1.9195910	0.4440080	0.0001490
C	1.9195950	-0.4440710	0.0001310
C	-3.2133740	-0.3794610	0.0000480
C	3.2133740	0.3794000	0.0001100
C	-4.4861910	0.4760540	0.0000370
C	4.4862070	-0.4760700	0.0000180
C	-5.7798780	-0.3472600	-0.0001110
C	5.7798520	0.3473060	-0.0001080
C	-7.0531940	0.5075840	-0.0000660
C	7.0531930	-0.5075220	-0.0000240

C	-8.3400020	-0.3230570	-0.0001880
C	8.3400000	0.3231140	-0.0002450
H	-0.6552190	-1.0740340	0.8776480
H	-0.6552320	-1.0740380	-0.8773160
H	0.6552280	1.0740090	-0.8773160
H	0.6552770	1.0739940	0.8776510
H	-1.9113360	1.1063130	0.8776550
H	-1.9112860	1.1063660	-0.8773190
H	1.9112760	-1.1063910	-0.8773610
H	1.9113240	-1.1063980	0.8776190
H	-3.2216550	-1.0418680	0.8774670
H	-3.2215790	-1.0417110	-0.8774930
H	3.2215650	1.0417730	-0.8773390
H	3.2216360	1.0416880	0.8776240
H	-4.4780230	1.1383460	0.8775830
H	-4.4779140	1.1384300	-0.8774480
H	4.4779450	-1.1384190	-0.8774860
H	4.4780790	-1.1383930	0.8775450
H	-5.7891510	-1.0098830	0.8773110
H	-5.7890560	-1.0096380	-0.8777220
H	5.7890830	1.0098970	0.8773350
H	5.7890480	1.0097000	-0.8777020
H	-7.0441790	1.1691220	-0.8770560
H	-7.0442570	1.1689840	0.8770290
H	7.0442600	-1.1688290	0.8771390
H	7.0441760	-1.1691390	-0.8769560
H	-8.3943580	-0.9693210	0.8833240
H	-8.3942720	-0.9691710	-0.8838140
H	-9.2298680	0.3148720	-0.0001840
H	8.3946460	0.9685850	-0.8843140
H	8.3939940	0.9700150	0.8828260
H	9.2298460	-0.3148400	0.0006040

n-Pentadekan (C₁₅H₃₂)

C	0.0000120	0.4588130	0.0000340
C	1.2832220	-0.3810080	0.0001450
C	-1.2832390	-0.3809870	-0.0000420
C	2.5669350	0.4580590	0.0002700
C	-2.5669490	0.4581070	-0.0000110
C	3.8496680	-0.3825250	0.0001730

C	-3.8496670	-0.3824870	-0.0001380
C	5.1338950	0.4557790	0.0000320
C	-5.1339050	0.4557800	-0.0000260
C	6.4162140	-0.3851260	0.0001590
C	-6.4161930	-0.3851410	-0.0001100
C	7.7011610	0.4521400	-0.0003790
C	-7.7011480	0.4521210	0.0001000
C	8.9763390	-0.3962230	-0.0001000
C	-8.9763440	-0.3962300	-0.0000640
H	-0.0000570	1.1212070	0.8775080
H	0.0000630	1.1211600	-0.8774770
H	1.2831310	-1.0434040	-0.8773330
H	1.2829480	-1.0434270	0.8776050
H	-1.2830910	-1.0434270	0.8773960
H	-1.2830420	-1.0433260	-0.8775590
H	2.5673350	1.1203040	0.8778540
H	2.5673450	1.1205200	-0.8771550
H	-2.5673060	1.1205370	-0.8774540
H	-2.5673620	1.1203610	0.8775640
H	3.8491700	-1.0449010	0.8776510
H	3.8490100	-1.0448800	-0.8773220
H	-3.8490840	-1.0449810	0.8772560
H	-3.8490580	-1.0447430	-0.8777130
H	5.1346240	1.1183000	0.8774370
H	5.1345990	1.1179580	-0.8776340
H	-5.1346520	1.1182470	-0.8774790
H	-5.1346140	1.1180460	0.8775780
H	6.4162580	-1.0479950	-0.8771230
H	6.4165210	-1.0473650	0.8779180
H	-6.4164250	-1.0475530	-0.8777390
H	-6.4163300	-1.0478570	0.8772880
H	7.7013680	1.1140770	0.8763600
H	7.7011690	1.1132500	-0.8777380
H	-7.7012410	1.1134470	0.8772980
H	-7.7012670	1.1138430	-0.8768000
H	9.0210290	-1.0443110	-0.8828200
H	9.8749610	0.2293080	-0.0016060
H	9.0223000	-1.0419080	0.8843030
H	-9.0216030	-1.0430390	-0.8836890
H	-9.0217440	-1.0431910	0.8834410
H	-9.8749590	0.2293090	-0.0000820

n-Heksadekan (C₁₆H₃₄)

C	-0.6375580	0.4260890	0.0000880
C	0.6375570	-0.4260310	0.0000540
C	-1.9290520	-0.4009980	0.0000580
C	1.9290600	0.4010500	0.0000670
C	-3.2042170	0.4510370	0.0000420
C	3.2042190	-0.4509940	0.0000150
C	-4.4955850	-0.3762400	0.0000200
C	4.4955890	0.3762730	0.0000160
C	-5.7709530	0.4754830	-0.0000390
C	5.7709370	-0.4754740	-0.0000140
C	-7.0621450	-0.3517480	-0.0000140
C	7.0621550	0.3517210	-0.0000220
C	-8.3380450	0.4992630	-0.0001030
C	8.3380330	-0.4993220	-0.0000820
C	-9.6223130	-0.3352990	-0.0000330
C	9.6223170	0.3352070	-0.0000450
H	-0.6311230	1.0883980	0.8775990
H	-0.6311210	1.0884590	-0.8773780
H	0.6311320	-1.0883980	0.8775220
H	0.6311120	-1.0883380	-0.8774610
H	-1.9354480	-1.0633330	-0.8774340
H	-1.9354810	-1.0633460	0.8775400
H	1.9354600	1.0634240	-0.8773970
H	1.9354900	1.0633560	0.8775810
H	-3.1978410	1.1133740	-0.8774500
H	-3.1978700	1.1133650	0.8775410
H	3.1978310	-1.1133020	-0.8774980
H	3.1978670	-1.1133530	0.8774910
H	-4.5019000	-1.0385620	0.8775190
H	-4.5018450	-1.0386000	-0.8774490
H	4.5018790	1.0386310	-0.8774530
H	4.5018940	1.0385950	0.8775130
H	-5.7646940	1.1377780	-0.8775970
H	-5.7647180	1.1378730	0.8774480
H	5.7646920	-1.1378340	0.8774960
H	5.7646680	-1.1378040	-0.8775460
H	-7.0693630	-1.0143220	-0.8774870
H	-7.0694040	-1.0141940	0.8775570
H	7.0693890	1.0142550	-0.8775270
H	7.0694290	1.0142060	0.8775200

H	-8.3310860	1.1608140	0.8768930
H	-8.3310760	1.1606590	-0.8772140
H	8.3310410	-1.1607450	-0.8771730
H	8.3310590	-1.1608430	0.8769370
H	-9.6745760	-0.9818150	-0.8834850
H	-9.6747050	-0.9814700	0.8836650
H	-10.5141200	0.2999170	-0.0002210
H	9.6747490	0.9813850	0.8836440
H	9.6745830	0.9817110	-0.8835060
H	10.5141040	-0.3000380	-0.0002480

n-Heptadekan (C₁₇H₃₆)

C	0.0000000	-0.3838510	-0.0000420
C	1.2834970	0.4555880	-0.0000170
C	-1.2834980	0.4555850	-0.0001300
C	2.5665000	-0.3846140	-0.0000080
C	-2.5665060	-0.3846070	-0.0000720
C	3.8504930	0.4540650	0.0000690
C	-3.8504930	0.4540750	-0.0001900
C	5.1329770	-0.3868990	0.0000170
C	-5.1329800	-0.3868900	-0.0000150
C	6.4174720	0.4509960	0.0001610
C	-6.4174780	0.4510080	-0.0001050
C	7.6995540	-0.3902950	-0.0000350
C	-7.6995500	-0.3902910	0.0000580
C	8.9847750	0.4465880	0.0001490
C	-8.9847700	0.4465810	0.0000590
C	10.2596860	-0.4021870	-0.0000940
C	-10.2596790	-0.4021970	0.0001840
H	0.0000390	-1.0462790	-0.8774900
H	-0.0000340	-1.0462030	0.8774640
H	1.2837150	1.1179520	-0.8775100
H	1.2836780	1.1179300	0.8774940
H	-1.2836830	1.1178700	-0.8776810
H	-1.2837070	1.1180140	0.8773150
H	2.5660790	-1.0470440	0.8774380
H	2.5661360	-1.0469590	-0.8775190
H	-2.5661020	-1.0470950	-0.8774730
H	-2.5661310	-1.0469030	0.8774760
H	3.8510620	1.1163590	0.8776150

H	3.8510860	1.1164810	-0.8773850
H	-3.8510620	1.1165800	0.8771970
H	-3.8510960	1.1162770	-0.8778050
H	5.1322250	-1.0491760	-0.8775370
H	5.1321690	-1.0493910	0.8774080
H	-5.1322400	-1.0494210	-0.8773780
H	-5.1321670	-1.0491180	0.8775780
H	6.4184180	1.1131790	0.8778240
H	6.4183840	1.1135410	-0.8772290
H	-6.4183770	1.1135010	0.8773260
H	-6.4184280	1.1132410	-0.8777320
H	7.6995510	-1.0530520	0.8773310
H	7.6995380	-1.0526430	-0.8777100
H	-7.6994790	-1.0527570	0.8776430
H	-7.6995850	-1.0529340	-0.8773960
H	8.9851140	1.1078790	0.8773680
H	8.9850760	1.1083110	-0.8767460
H	-8.9851380	1.1080140	-0.8770550
H	-8.9850560	1.1081720	0.8770520
H	10.3048660	-1.0487300	-0.8839150
H	10.3047360	-1.0494280	0.8832240
H	11.1585100	0.2230580	0.0002190
H	-10.3045550	-1.0493050	0.8836100
H	-11.1585200	0.2230260	0.0005710
H	-10.3050210	-1.0488810	-0.8835260

n-Oktadekan (C₁₈H₃₈)

C	0.6449590	0.4148600	0.0000150
C	-0.6449380	-0.4147130	-0.0000830
C	1.9217250	-0.4347720	0.0000140
C	-1.9217340	0.4348930	-0.0000930
C	3.2115820	0.3948720	0.0001280
C	-3.2115810	-0.3947670	-0.0000540
C	4.4884680	-0.4545910	0.0000670
C	-4.4884690	0.4546840	-0.0001060
C	5.7781470	0.3753080	0.0001680
C	-5.7781240	-0.3752540	0.0000290
C	7.0552410	-0.4738180	-0.0000310
C	-7.0552720	0.4738050	-0.0001190
C	8.3447410	0.3560540	0.0001060

C	-8.3447310	-0.3561350	0.0000780
C	9.6224060	-0.4923140	-0.0002260
C	-9.6224400	0.4921610	-0.0001250
C	10.9049330	0.3449100	0.0000140
C	-10.9049150	-0.3451460	0.0001960
H	0.6501480	1.0772630	-0.8774330
H	0.6500800	1.0771610	0.8775430
H	-0.6500640	-1.0770210	-0.8776030
H	-0.6501220	-1.0771060	0.8773750
H	1.9166320	-1.0970490	-0.8775280
H	1.9165570	-1.0971890	0.8774550
H	-1.9165930	1.0972620	0.8773840
H	-1.9166200	1.0972190	-0.8776010
H	3.2166970	1.0573030	-0.8772990
H	3.2166590	1.0571450	0.8776790
H	-3.2166740	-1.0571720	-0.8775030
H	-3.2166540	-1.0570660	0.8774730
H	4.4834480	-1.1168330	-0.8775030
H	4.4834200	-1.1170310	0.8774920
H	-4.4834210	1.1171180	0.8773190
H	-4.4834860	1.1169350	-0.8776720
H	5.7830630	1.0378070	-0.8772020
H	5.7831220	1.0375140	0.8777620
H	-5.7830470	-1.0374500	0.8776270
H	-5.7830490	-1.0377650	-0.8773360
H	7.0503670	-1.1363620	0.8773480
H	7.0503280	-1.1359810	-0.8776960
H	-7.0503980	1.1363330	0.8772700
H	-7.0504200	1.1359800	-0.8777790
H	8.3505610	1.0188150	-0.8772360
H	8.3506780	1.0183400	0.8778080
H	-8.3505670	-1.0188700	-0.8772850
H	-8.3505730	-1.0184450	0.8777610
H	9.6168340	-1.1540900	0.8766110
H	9.6167740	-1.1535050	-0.8775010
H	-9.6169160	1.1533820	-0.8773780
H	-9.6168460	1.1539090	0.8767320
H	10.9557130	0.9919170	-0.8831660
H	10.9561210	0.9908020	0.8839830
H	11.7980490	-0.2884630	-0.0005940
H	-10.9559660	-0.9911000	0.8841270
H	-11.7980820	0.2881580	-0.0002780

H	-10.9557380	-0.9921000	-0.8830200
---	-------------	------------	------------

n-Nanodekan (C₁₉H₄₀)

C	0.0000000	0.0000000	0.4536510
C	0.0000000	1.2832280	-0.3861850
C	0.0000000	2.5669470	0.4529020
C	0.0000000	3.8496960	-0.3876730
C	0.0000000	5.1339140	0.4506600
C	0.0000000	6.4161940	-0.3906440
C	0.0000000	7.7009490	0.4468890
C	0.0000000	8.9828230	-0.3947620
C	0.0000000	10.2683600	0.4416350
C	0.0000000	11.5430210	-0.4075860
C	0.0000000	-1.2832280	-0.3861850
C	0.0000000	-2.5669470	0.4529020
C	0.0000000	-3.8496960	-0.3876730
C	0.0000000	-5.1339140	0.4506600
C	0.0000000	-6.4161940	-0.3906440
C	0.0000000	-7.7009490	0.4468890
C	0.0000000	-8.9828230	-0.3947620
C	0.0000000	-10.2683600	0.4416350
C	0.0000000	-11.5430210	-0.4075860
H	0.8775010	0.0000000	1.1160070
H	-0.8775010	0.0000000	1.1160070
H	0.8774770	1.2830360	-1.0485760
H	-0.8774770	1.2830360	-1.0485760
H	-0.8775000	2.5673310	1.1152570
H	0.8775000	2.5673310	1.1152570
H	0.8774770	3.8491210	-1.0500630
H	-0.8774770	3.8491210	-1.0500630
H	-0.8775000	5.1346760	1.1130140
H	0.8775000	5.1346760	1.1130140
H	0.8774700	6.4152270	-1.0530300
H	-0.8774700	6.4152270	-1.0530300
H	-0.8775190	7.7020600	1.1092560
H	0.8775190	7.7020600	1.1092560
H	0.8775110	8.9826040	-1.0573200
H	-0.8775110	8.9826040	-1.0573200
H	-0.8770380	10.2688760	1.1031680
H	0.8770380	10.2688760	1.1031680

H	-0.8835530	11.5879550	-1.0545280
H	0.0000000	12.4421300	0.2172630
H	0.8835530	11.5879550	-1.0545280
H	-0.8774770	-1.2830360	-1.0485760
H	0.8774770	-1.2830360	-1.0485760
H	0.8775000	-2.5673310	1.1152570
H	-0.8775000	-2.5673310	1.1152570
H	-0.8774770	-3.8491210	-1.0500630
H	0.8774770	-3.8491210	-1.0500630
H	0.8775000	-5.1346760	1.1130140
H	-0.8775000	-5.1346760	1.1130140
H	-0.8774700	-6.4152270	-1.0530300
H	0.8774700	-6.4152270	-1.0530300
H	0.8775190	-7.7020600	1.1092560
H	-0.8775190	-7.7020600	1.1092560
H	-0.8775110	-8.9826040	-1.0573200
H	0.8775110	-8.9826040	-1.0573200
H	0.8770380	-10.2688760	1.1031680
H	-0.8770380	-10.2688760	1.1031680
H	-0.8835530	-11.5879550	-1.0545280
H	0.8835530	-11.5879550	-1.0545280
H	0.0000000	-12.4421300	0.2172630

n-Eikozan (C₂₀H₄₂)

C	-0.0002010	0.7668190	0.0000000
C	1.4048320	1.3812140	0.0000000
C	1.4048320	2.9148470	0.0000000
C	2.8101830	3.5285340	0.0000000
C	2.8112700	5.0621550	0.0000000
C	4.2171550	5.6746510	0.0000000
C	4.2197170	7.2082590	0.0000000
C	5.6258530	7.8198330	0.0000000
C	5.6298640	9.3534730	0.0000000
C	7.0381820	9.9554300	0.0000000
C	0.0002010	-0.7668190	0.0000000
C	-1.4048320	-1.3812140	0.0000000
C	-1.4048320	-2.9148470	0.0000000
C	-2.8101830	-3.5285340	0.0000000
C	-2.8112700	-5.0621550	0.0000000
C	-4.2171550	-5.6746510	0.0000000

C	-4.2197170	-7.2082590	0.0000000
C	-5.6258530	-7.8198330	0.0000000
C	-5.6298640	-9.3534730	0.0000000
C	-7.0381820	-9.9554300	0.0000000
H	-0.5545770	1.1293000	0.8775260
H	-0.5545770	1.1293000	-0.8775260
H	1.9591710	1.0186530	0.8775170
H	1.9591710	1.0186530	-0.8775170
H	0.8506080	3.2775360	-0.8775350
H	0.8506080	3.2775360	0.8775350
H	3.3643080	3.1656320	0.8775110
H	3.3643080	3.1656320	-0.8775110
H	2.2573350	5.4252700	-0.8775420
H	2.2573350	5.4252700	0.8775420
H	4.7709480	5.3112500	0.8775050
H	4.7709480	5.3112500	-0.8775050
H	3.6660710	7.5718530	-0.8775570
H	3.6660710	7.5718530	0.8775570
H	6.1800950	7.4568230	0.8775460
H	6.1800950	7.4568230	-0.8775460
H	5.0765480	9.7160760	-0.8770700
H	5.0765480	9.7160760	0.8770700
H	7.6043580	9.6391780	-0.8835480
H	7.0070160	11.0498820	0.0000000
H	7.6043580	9.6391780	0.8835480
H	0.5545770	-1.1293000	-0.8775260
H	0.5545770	-1.1293000	0.8775260
H	-1.9591710	-1.0186530	0.8775170
H	-1.9591710	-1.0186530	-0.8775170
H	-0.8506080	-3.2775360	-0.8775350
H	-0.8506080	-3.2775360	0.8775350
H	-3.3643080	-3.1656320	0.8775110
H	-3.3643080	-3.1656320	-0.8775110
H	-2.2573350	-5.4252700	-0.8775420
H	-2.2573350	-5.4252700	0.8775420
H	-4.7709480	-5.3112500	0.8775050
H	-4.7709480	-5.3112500	-0.8775050
H	-3.6660710	-7.5718530	-0.8775570
H	-3.6660710	-7.5718530	0.8775570
H	-6.1800950	-7.4568230	0.8775460
H	-6.1800950	-7.4568230	-0.8775460
H	-5.0765480	-9.7160760	-0.8770700

H	-5.0765480	-9.7160760	0.8770700
H	-7.6043580	-9.6391780	0.8835480
H	-7.6043580	-9.6391780	-0.8835480
H	-7.0070160	-11.0498820	0.0000000

n-Heneikozan (C₂₁H₄₄)

C	0.0000000	0.0000000	0.3872810
C	0.0000000	1.2834900	-0.4521710
C	0.0000000	2.5664840	0.3880390
C	0.0000000	3.8504750	-0.4506490
C	0.0000000	5.1329850	0.3903100
C	0.0000000	6.4174820	-0.4476170
C	0.0000000	7.6995180	0.3940770
C	0.0000000	8.9845560	-0.4430440
C	0.0000000	10.2661850	0.3990010
C	0.0000000	11.5520100	-0.4369740
C	0.0000000	12.8264140	0.4126480
C	0.0000000	-1.2834900	-0.4521710
C	0.0000000	-2.5664840	0.3880390
C	0.0000000	-3.8504750	-0.4506490
C	0.0000000	-5.1329850	0.3903100
C	0.0000000	-6.4174820	-0.4476170
C	0.0000000	-7.6995180	0.3940770
C	0.0000000	-8.9845560	-0.4430440
C	0.0000000	-10.2661850	0.3990010
C	0.0000000	-11.5520100	-0.4369740
C	0.0000000	-12.8264140	0.4126480
H	0.8774730	0.0000000	1.0496790
H	-0.8774730	0.0000000	1.0496790
H	0.8774970	1.2836850	-1.1145320
H	-0.8774970	1.2836850	-1.1145320
H	-0.8774730	2.5660930	1.0504370
H	0.8774730	2.5660930	1.0504370
H	0.8774970	3.8510600	-1.1130100
H	-0.8774970	3.8510600	-1.1130100
H	-0.8774720	5.1322060	1.0527050
H	0.8774720	5.1322060	1.0527050
H	0.8774960	6.4184490	-1.1099760
H	-0.8774960	6.4184490	-1.1099760
H	-0.8774660	7.6983450	1.0564680

H	0.8774660	7.6983450	1.0564680
H	0.8775150	8.9858730	-1.1054160
H	-0.8775150	8.9858730	-1.1054160
H	-0.8775070	10.2657600	1.0615640
H	0.8775070	10.2657600	1.0615640
H	0.8770330	11.5527310	-1.0985140
H	-0.8770330	11.5527310	-1.0985140
H	0.0000000	13.7257320	-0.2119050
H	-0.8835500	12.8711510	1.0596090
H	0.8835500	12.8711510	1.0596090
H	-0.8774970	-1.2836850	-1.1145320
H	0.8774970	-1.2836850	-1.1145320
H	0.8774730	-2.5660930	1.0504370
H	-0.8774730	-2.5660930	1.0504370
H	-0.8774970	-3.8510600	-1.1130100
H	0.8774970	-3.8510600	-1.1130100
H	0.8774720	-5.1322060	1.0527050
H	-0.8774720	-5.1322060	1.0527050
H	-0.8774960	-6.4184490	-1.1099760
H	0.8774960	-6.4184490	-1.1099760
H	0.8774660	-7.6983450	1.0564680
H	-0.8774660	-7.6983450	1.0564680
H	-0.8775150	-8.9858730	-1.1054160
H	0.8775150	-8.9858730	-1.1054160
H	0.8775070	-10.2657600	1.0615640
H	-0.8775070	-10.2657600	1.0615640
H	-0.8770330	-11.5527310	-1.0985140
H	0.8770330	-11.5527310	-1.0985140
H	-0.8835500	-12.8711510	1.0596090
H	0.0000000	-13.7257320	-0.2119050
H	0.8835500	-12.8711510	1.0596090

n-Dokozan (C₂₂H₄₆)

C	-0.0001250	0.7668130	0.0000000
C	1.4049490	1.3811150	0.0000000
C	1.4049490	2.9147380	0.0000000
C	2.8102170	3.5286050	0.0000000
C	2.8108620	5.0622200	0.0000000
C	4.2164330	5.6754120	0.0000000
C	4.2177930	7.2090130	0.0000000

C	5.6235800	7.8217610	0.0000000
C	5.6255810	9.3551850	0.0000000
C	7.0312050	9.9685280	0.0000000
C	7.0232080	11.5001240	0.0000000
C	0.0001250	-0.7668130	0.0000000
C	-1.4049490	-1.3811150	0.0000000
C	-1.4049490	-2.9147380	0.0000000
C	-2.8102170	-3.5286050	0.0000000
C	-2.8108620	-5.0622200	0.0000000
C	-4.2164330	-5.6754120	0.0000000
C	-4.2177930	-7.2090130	0.0000000
C	-5.6235800	-7.8217610	0.0000000
C	-5.6255810	-9.3551850	0.0000000
C	-7.0312050	-9.9685280	0.0000000
C	-7.0232080	-11.5001240	0.0000000
H	-0.5544730	1.1293530	0.8775200
H	-0.5544730	1.1293530	-0.8775200
H	1.9592750	1.0185250	0.8775130
H	1.9592750	1.0185250	-0.8775130
H	0.8506940	3.2774060	-0.8775260
H	0.8506940	3.2774060	0.8775260
H	3.3644130	3.1658090	0.8775100
H	3.3644130	3.1658090	-0.8775100
H	2.2567760	5.4251390	-0.8775280
H	2.2567760	5.4251390	0.8775280
H	4.7704490	5.3123520	0.8775140
H	4.7704490	5.3123520	-0.8775140
H	3.6638530	7.5721610	-0.8775190
H	3.6638530	7.5721610	0.8775190
H	6.1774740	7.4585130	0.8775420
H	6.1774740	7.4585130	-0.8775420
H	5.0720960	9.7193850	-0.8775450
H	5.0720960	9.7193850	0.8775450
H	7.5839580	9.6051160	0.8770490
H	7.5839580	9.6051160	-0.8770490
H	8.0395470	11.9073540	0.0000000
H	6.5075150	11.8933880	-0.8835370
H	6.5075150	11.8933880	0.8835370
H	0.5544730	-1.1293530	-0.8775200
H	0.5544730	-1.1293530	0.8775200
H	-1.9592750	-1.0185250	0.8775130
H	-1.9592750	-1.0185250	-0.8775130

H	-0.8506940	-3.2774060	-0.8775260
H	-0.8506940	-3.2774060	0.8775260
H	-3.3644130	-3.1658090	0.8775100
H	-3.3644130	-3.1658090	-0.8775100
H	-2.2567760	-5.4251390	-0.8775280
H	-2.2567760	-5.4251390	0.8775280
H	-4.7704490	-5.3123520	0.8775140
H	-4.7704490	-5.3123520	-0.8775140
H	-3.6638530	-7.5721610	-0.8775190
H	-3.6638530	-7.5721610	0.8775190
H	-6.1774740	-7.4585130	0.8775420
H	-6.1774740	-7.4585130	-0.8775420
H	-5.0720960	-9.7193850	-0.8775450
H	-5.0720960	-9.7193850	0.8775450
H	-7.5839580	-9.6051160	0.8770490
H	-7.5839580	-9.6051160	-0.8770490
H	-6.5075150	-11.8933880	-0.8835370
H	-6.5075150	-11.8933880	0.8835370
H	-8.0395470	-11.9073540	0.0000000

n-Trikozan (C₂₃H₄₈)

C	0.0000000	0.0000000	0.4516970
C	0.0000000	1.2832560	-0.3881300
C	0.0000000	2.5670170	0.4509250
C	0.0000000	3.8497710	-0.3896710
C	0.0000000	5.1340410	0.4486110
C	0.0000000	6.4163040	-0.3927440
C	0.0000000	7.7010870	0.4447650
C	0.0000000	8.9828710	-0.3973320
C	0.0000000	10.2681990	0.4393630
C	0.0000000	11.5495730	-0.4030920
C	0.0000000	12.8356920	0.4324490
C	0.0000000	14.1098310	-0.4175890
C	0.0000000	-1.2832560	-0.3881300
C	0.0000000	-2.5670170	0.4509250
C	0.0000000	-3.8497710	-0.3896710
C	0.0000000	-5.1340410	0.4486110
C	0.0000000	-6.4163040	-0.3927440
C	0.0000000	-7.7010870	0.4447650
C	0.0000000	-8.9828710	-0.3973320

C	0.0000000	-10.2681990	0.4393630
C	0.0000000	-11.5495730	-0.4030920
C	0.0000000	-12.8356920	0.4324490
C	0.0000000	-14.1098310	-0.4175890
H	0.8774940	0.0000000	1.1140640
H	-0.8774940	0.0000000	1.1140640
H	0.8774700	1.2830570	-1.0505330
H	-0.8774700	1.2830570	-1.0505330
H	-0.8774940	2.5674130	1.1132910
H	0.8774940	2.5674130	1.1132910
H	0.8774690	3.8491770	-1.0520730
H	-0.8774690	3.8491770	-1.0520730
H	-0.8774930	5.1348320	1.1109760
H	0.8774930	5.1348320	1.1109760
H	0.8774690	6.4153170	-1.0551440
H	-0.8774690	6.4153170	-1.0551440
H	-0.8774930	7.7022650	1.1071290
H	0.8774930	7.7022650	1.1071290
H	0.8774620	8.9814830	-1.0597280
H	-0.8774620	8.9814830	-1.0597280
H	-0.8775110	10.2697310	1.1017390
H	0.8775110	10.2697310	1.1017390
H	0.8775040	11.5489320	-1.0656590
H	-0.8775040	11.5489320	-1.0656590
H	-0.8770290	12.8366270	1.0939950
H	0.8770290	12.8366270	1.0939950
H	0.8835490	14.1543620	-1.0645670
H	-0.8835490	14.1543620	-1.0645670
H	0.0000000	15.0093630	0.2066600
H	-0.8774700	-1.2830570	-1.0505330
H	0.8774700	-1.2830570	-1.0505330
H	0.8774940	-2.5674130	1.1132910
H	-0.8774940	-2.5674130	1.1132910
H	-0.8774690	-3.8491770	-1.0520730
H	0.8774690	-3.8491770	-1.0520730
H	0.8774930	-5.1348320	1.1109760
H	-0.8774930	-5.1348320	1.1109760
H	-0.8774690	-6.4153170	-1.0551440
H	0.8774690	-6.4153170	-1.0551440
H	0.8774930	-7.7022650	1.1071290
H	-0.8774930	-7.7022650	1.1071290
H	-0.8774620	-8.9814830	-1.0597280

H	0.8774620	-8.9814830	-1.0597280
H	0.8775110	-10.2697310	1.1017390
H	-0.8775110	-10.2697310	1.1017390
H	-0.8775040	-11.5489320	-1.0656590
H	0.8775040	-11.5489320	-1.0656590
H	0.8770290	-12.8366270	1.0939950
H	-0.8770290	-12.8366270	1.0939950
H	-0.8835490	-14.1543620	-1.0645670
H	0.8835490	-14.1543620	-1.0645670
H	0.0000000	-15.0093630	0.2066600

n-Tetrakozan (C₂₄H₅₀)

C	-0.0002170	0.7668150	0.0000000
C	1.4047700	1.3812650	0.0000000
C	1.4047700	2.9148910	0.0000000
C	2.8101040	3.5285610	0.0000000
C	2.8113240	5.0621760	0.0000000
C	4.2172820	5.6744420	0.0000000
C	4.2202480	7.2080360	0.0000000
C	5.6269660	7.8185860	0.0000000
C	5.6318380	9.3521570	0.0000000
C	7.0389340	9.9614760	0.0000000
C	7.0454630	11.4950800	0.0000000
C	8.4547440	12.0947140	0.0000000
C	0.0002170	-0.7668150	0.0000000
C	-1.4047700	-1.3812650	0.0000000
C	-1.4047700	-2.9148910	0.0000000
C	-2.8101040	-3.5285610	0.0000000
C	-2.8113240	-5.0621760	0.0000000
C	-4.2172820	-5.6744420	0.0000000
C	-4.2202480	-7.2080360	0.0000000
C	-5.6269660	-7.8185860	0.0000000
C	-5.6318380	-9.3521570	0.0000000
C	-7.0389340	-9.9614760	0.0000000
C	-7.0454630	-11.4950800	0.0000000
C	-8.4547440	-12.0947140	0.0000000
H	-0.5546230	1.1292900	0.8775150
H	-0.5546230	1.1292900	-0.8775150
H	1.9591380	1.0187030	0.8775030
H	1.9591380	1.0187030	-0.8775030

H	0.8505290	3.2775900	-0.8775260
H	0.8505290	3.2775900	0.8775260
H	3.3642380	3.1656190	0.8774940
H	3.3642380	3.1656190	-0.8774940
H	2.2574180	5.4253650	-0.8775340
H	2.2574180	5.4253650	0.8775340
H	4.7710320	5.3109070	0.8774900
H	4.7710320	5.3109070	-0.8774900
H	3.6667730	7.5718720	-0.8775380
H	3.6667730	7.5718720	0.8775380
H	6.1802620	7.4543790	0.8774890
H	6.1802620	7.4543790	-0.8774890
H	5.0787370	9.7166070	-0.8775520
H	5.0787370	9.7166070	0.8775520
H	7.5926090	9.5975610	0.8775340
H	7.5926090	9.5975610	-0.8775340
H	6.4927380	11.8586080	-0.8770640
H	6.4927380	11.8586080	0.8770640
H	9.0204240	11.7775520	0.8835430
H	9.0204240	11.7775520	-0.8835430
H	8.4253580	13.1892160	0.0000000
H	0.5546230	-1.1292900	-0.8775150
H	0.5546230	-1.1292900	0.8775150
H	-1.9591380	-1.0187030	0.8775030
H	-1.9591380	-1.0187030	-0.8775030
H	-0.8505290	-3.2775900	-0.8775260
H	-0.8505290	-3.2775900	0.8775260
H	-3.3642380	-3.1656190	0.8774940
H	-3.3642380	-3.1656190	-0.8774940
H	-2.2574180	-5.4253650	-0.8775340
H	-2.2574180	-5.4253650	0.8775340
H	-4.7710320	-5.3109070	0.8774900
H	-4.7710320	-5.3109070	-0.8774900
H	-3.6667730	-7.5718720	-0.8775380
H	-3.6667730	-7.5718720	0.8775380
H	-6.1802620	-7.4543790	0.8774890
H	-6.1802620	-7.4543790	-0.8774890
H	-5.0787370	-9.7166070	-0.8775520
H	-5.0787370	-9.7166070	0.8775520
H	-7.5926090	-9.5975610	0.8775340
H	-7.5926090	-9.5975610	-0.8775340
H	-6.4927380	-11.8586080	-0.8770640

H	-6.4927380	-11.8586080	0.8770640
H	-9.0204240	-11.7775520	0.8835430
H	-9.0204240	-11.7775520	-0.8835430
H	-8.4253580	-13.1892160	0.0000000

n-Pentakozan (C₂₅H₅₂)

C	0.0000000	0.0000000	0.3880660
C	0.0000000	1.2835270	-0.4513650
C	0.0000000	2.5665390	0.3888520
C	0.0000000	3.8505810	-0.4497930
C	0.0000000	5.1330850	0.3912040
C	0.0000000	6.4176430	-0.4466570
C	0.0000000	7.6996510	0.3951060
C	0.0000000	8.9847240	-0.4419750
C	0.0000000	10.2662490	0.4005360
C	0.0000000	11.5518720	-0.4357250
C	0.0000000	12.8329840	0.4071500
C	0.0000000	14.1194030	-0.4279490
C	0.0000000	15.3932680	0.4225130
C	0.0000000	-1.2835270	-0.4513650
C	0.0000000	-2.5665390	0.3888520
C	0.0000000	-3.8505810	-0.4497930
C	0.0000000	-5.1330850	0.3912040
C	0.0000000	-6.4176430	-0.4466570
C	0.0000000	-7.6996510	0.3951060
C	0.0000000	-8.9847240	-0.4419750
C	0.0000000	-10.2662490	0.4005360
C	0.0000000	-11.5518720	-0.4357250
C	0.0000000	-12.8329840	0.4071500
C	0.0000000	-14.1194030	-0.4279490
C	0.0000000	-15.3932680	0.4225130
H	0.8774670	0.0000000	1.0504740
H	-0.8774670	0.0000000	1.0504740
H	0.8774920	1.2837290	-1.1137340
H	-0.8774920	1.2837290	-1.1137340
H	-0.8774670	2.5661350	1.0512590
H	0.8774670	2.5661350	1.0512590
H	0.8774910	3.8511870	-1.1121610
H	-0.8774910	3.8511870	-1.1121610
H	-0.8774670	5.1322800	1.0536100

H	0.8774670	5.1322800	1.0536100
H	0.8774910	6.4186470	-1.1090240
H	-0.8774910	6.4186470	-1.1090240
H	-0.8774660	7.6984490	1.0575090
H	0.8774660	7.6984490	1.0575090
H	0.8774900	8.9861190	-1.1043410
H	-0.8774900	8.9861190	-1.1043410
H	-0.8774600	10.2646440	1.0629350
H	0.8774600	10.2646440	1.0629350
H	0.8775090	11.5536230	-1.0981030
H	-0.8775090	11.5536230	-1.0981030
H	-0.8775020	12.8321240	1.0697190
H	0.8775020	12.8321240	1.0697190
H	0.8770260	14.1205560	-1.0894990
H	-0.8770260	14.1205560	-1.0894990
H	-0.8835460	15.4375900	1.0695120
H	0.8835460	15.4375900	1.0695120
H	0.0000000	16.2930190	-0.2014230
H	-0.8774920	-1.2837290	-1.1137340
H	0.8774920	-1.2837290	-1.1137340
H	0.8774670	-2.5661350	1.0512590
H	-0.8774670	-2.5661350	1.0512590
H	-0.8774910	-3.8511870	-1.1121610
H	0.8774910	-3.8511870	-1.1121610
H	0.8774670	-5.1322800	1.0536100
H	-0.8774670	-5.1322800	1.0536100
H	-0.8774910	-6.4186470	-1.1090240
H	0.8774910	-6.4186470	-1.1090240
H	0.8774660	-7.6984490	1.0575090
H	-0.8774660	-7.6984490	1.0575090
H	-0.8774900	-8.9861190	-1.1043410
H	0.8774900	-8.9861190	-1.1043410
H	0.8774600	-10.2646440	1.0629350
H	-0.8774600	-10.2646440	1.0629350
H	-0.8775090	-11.5536230	-1.0981030
H	0.8775090	-11.5536230	-1.0981030
H	0.8775020	-12.8321240	1.0697190
H	-0.8775020	-12.8321240	1.0697190
H	-0.8770260	-14.1205560	-1.0894990
H	0.8770260	-14.1205560	-1.0894990
H	0.8835460	-15.4375900	1.0695120
H	-0.8835460	-15.4375900	1.0695120

H	0.0000000	-16.2930190	-0.2014230
---	-----------	-------------	------------

n-Heksakozan (C₂₆H₅₄)

C	-0.0001720	0.7668400	0.0000000
C	1.4048380	1.3813030	0.0000000
C	1.4048380	2.9149810	0.0000000
C	2.8101240	3.5288250	0.0000000
C	2.8110820	5.0624930	0.0000000
C	4.2168570	5.6752360	0.0000000
C	4.2191520	7.2088850	0.0000000
C	5.6255020	7.8203300	0.0000000
C	5.6290850	9.3539460	0.0000000
C	7.0358580	9.9644450	0.0000000
C	7.0404220	11.4978690	0.0000000
C	8.4471250	12.1087450	0.0000000
C	8.4417110	13.6403210	0.0000000
C	0.0001720	-0.7668400	0.0000000
C	-1.4048380	-1.3813030	0.0000000
C	-1.4048380	-2.9149810	0.0000000
C	-2.8101240	-3.5288250	0.0000000
C	-2.8110820	-5.0624930	0.0000000
C	-4.2168570	-5.6752360	0.0000000
C	-4.2191520	-7.2088850	0.0000000
C	-5.6255020	-7.8203300	0.0000000
C	-5.6290850	-9.3539460	0.0000000
C	-7.0358580	-9.9644450	0.0000000
C	-7.0404220	-11.4978690	0.0000000
C	-8.4471250	-12.1087450	0.0000000
C	-8.4417110	-13.6403210	0.0000000
H	-0.5545840	1.1293000	0.8775110
H	-0.5545840	1.1293000	-0.8775110
H	1.9592190	1.0187750	0.8775030
H	1.9592190	1.0187750	-0.8775030
H	0.8505560	3.2776190	-0.8775180
H	0.8505560	3.2776190	0.8775180
H	3.3643170	3.1659960	0.8774970
H	3.3643170	3.1659960	-0.8774970
H	2.2570640	5.4255190	-0.8775240
H	2.2570640	5.4255190	0.8775240
H	4.7707490	5.3119440	0.8774950

H	4.7707490	5.3119440	-0.8774950
H	3.6654670	7.5724120	-0.8775260
H	3.6654670	7.5724120	0.8775260
H	6.1790590	7.4565450	0.8775020
H	6.1790590	7.4565450	-0.8775020
H	5.0756810	9.7179080	-0.8775180
H	5.0756810	9.7179080	0.8775180
H	7.5891760	9.6003090	0.8775380
H	7.5891760	9.6003090	-0.8775380
H	6.4875420	11.8629810	-0.8775470
H	6.4875420	11.8629810	0.8775470
H	8.9992770	11.7444440	0.8770480
H	8.9992770	11.7444440	-0.8770480
H	7.9266130	14.0344060	-0.8835310
H	7.9266130	14.0344060	0.8835310
H	9.4587160	14.0458810	0.0000000
H	0.5545840	-1.1293000	-0.8775110
H	0.5545840	-1.1293000	0.8775110
H	-1.9592190	-1.0187750	0.8775030
H	-1.9592190	-1.0187750	-0.8775030
H	-0.8505560	-3.2776190	-0.8775180
H	-0.8505560	-3.2776190	0.8775180
H	-3.3643170	-3.1659960	0.8774970
H	-3.3643170	-3.1659960	-0.8774970
H	-2.2570640	-5.4255190	-0.8775240
H	-2.2570640	-5.4255190	0.8775240
H	-4.7707490	-5.3119440	0.8774950
H	-4.7707490	-5.3119440	-0.8774950
H	-3.6654670	-7.5724120	-0.8775260
H	-3.6654670	-7.5724120	0.8775260
H	-6.1790590	-7.4565450	0.8775020
H	-6.1790590	-7.4565450	-0.8775020
H	-5.0756810	-9.7179080	-0.8775180
H	-5.0756810	-9.7179080	0.8775180
H	-7.5891760	-9.6003090	0.8775380
H	-7.5891760	-9.6003090	-0.8775380
H	-6.4875420	-11.8629810	-0.8775470
H	-6.4875420	-11.8629810	0.8775470
H	-8.9992770	-11.7444440	0.8770480
H	-8.9992770	-11.7444440	-0.8770480
H	-7.9266130	-14.0344060	-0.8835310
H	-7.9266130	-14.0344060	0.8835310

H	-9.4587160	-14.0458810	0.0000000
---	------------	-------------	-----------

n-Heptakozan (C₂₇H₅₆)

C	0.0000000	0.0000000	0.4524230
C	0.0000000	1.2832520	-0.3874020
C	0.0000000	2.5670530	0.4515830
C	0.0000000	3.8497540	-0.3890820
C	0.0000000	5.1340990	0.4490690
C	0.0000000	6.4162500	-0.3924310
C	0.0000000	7.7011280	0.4448980
C	0.0000000	8.9827300	-0.3974290
C	0.0000000	10.2681180	0.4391010
C	0.0000000	11.5491690	-0.4040410
C	0.0000000	12.8350800	0.4316640
C	0.0000000	14.1156690	-0.4118610
C	0.0000000	15.4023290	0.4227840
C	0.0000000	16.6757150	-0.4282360
C	0.0000000	-1.2832520	-0.3874020
C	0.0000000	-2.5670530	0.4515830
C	0.0000000	-3.8497540	-0.3890820
C	0.0000000	-5.1340990	0.4490690
C	0.0000000	-6.4162500	-0.3924310
C	0.0000000	-7.7011280	0.4448980
C	0.0000000	-8.9827300	-0.3974290
C	0.0000000	-10.2681180	0.4391010
C	0.0000000	-11.5491690	-0.4040410
C	0.0000000	-12.8350800	0.4316640
C	0.0000000	-14.1156690	-0.4118610
C	0.0000000	-15.4023290	0.4227840
C	0.0000000	-16.6757150	-0.4282360
H	0.8774990	0.0000000	1.1147790
H	-0.8774990	0.0000000	1.1147790
H	0.8774730	1.2830360	-1.0497980
H	-0.8774730	1.2830360	-1.0497980
H	-0.8774990	2.5674850	1.1139380
H	0.8774990	2.5674850	1.1139380
H	0.8774740	3.8491080	-1.0514770
H	-0.8774740	3.8491080	-1.0514770
H	-0.8775000	5.1349600	1.1114230
H	0.8775000	5.1349600	1.1114230

H	0.8774750	6.4151790	-1.0548240
H	-0.8774750	6.4151790	-1.0548240
H	-0.8775010	7.7024130	1.1072500
H	0.8775010	7.7024130	1.1072500
H	0.8774770	8.9812430	-1.0598170
H	-0.8774770	8.9812430	-1.0598170
H	-0.8775050	10.2698160	1.1014490
H	0.8775050	10.2698160	1.1014490
H	0.8774770	11.5472670	-1.0664200
H	-0.8774770	11.5472670	-1.0664200
H	-0.8775290	12.8371400	1.0940240
H	0.8775290	12.8371400	1.0940240
H	0.8775200	14.1145000	-1.0744170
H	-0.8775200	14.1145000	-1.0744170
H	-0.8770560	15.4038200	1.0842950
H	0.8770560	15.4038200	1.0842950
H	0.0000000	17.5756470	0.1954110
H	0.8835720	16.7196790	-1.0752090
H	-0.8835720	16.7196790	-1.0752090
H	-0.8774730	-1.2830360	-1.0497980
H	0.8774730	-1.2830360	-1.0497980
H	0.8774990	-2.5674850	1.1139380
H	-0.8774990	-2.5674850	1.1139380
H	-0.8774740	-3.8491080	-1.0514770
H	0.8774740	-3.8491080	-1.0514770
H	0.8775000	-5.1349600	1.1114230
H	-0.8775000	-5.1349600	1.1114230
H	-0.8774750	-6.4151790	-1.0548240
H	0.8774750	-6.4151790	-1.0548240
H	0.8775010	-7.7024130	1.1072500
H	-0.8775010	-7.7024130	1.1072500
H	-0.8774770	-8.9812430	-1.0598170
H	0.8774770	-8.9812430	-1.0598170
H	0.8775050	-10.2698160	1.1014490
H	-0.8775050	-10.2698160	1.1014490
H	-0.8774770	-11.5472670	-1.0664200
H	0.8774770	-11.5472670	-1.0664200
H	0.8775290	-12.8371400	1.0940240
H	-0.8775290	-12.8371400	1.0940240
H	-0.8775200	-14.1145000	-1.0744170
H	0.8775200	-14.1145000	-1.0744170
H	0.8770560	-15.4038200	1.0842950

H	-0.8770560	-15.4038200	1.0842950
H	0.0000000	-17.5756470	0.1954110
H	-0.8835720	-16.7196790	-1.0752090
H	0.8835720	-16.7196790	-1.0752090

n-Oktakozan (C₂₈H₅₈)

C	-0.0002120	0.7668420	0.0000000
C	1.4047680	1.3813620	0.0000000
C	1.4047680	2.9150430	0.0000000
C	2.8100880	3.5287960	0.0000000
C	2.8113080	5.0624680	0.0000000
C	4.2172670	5.6747800	0.0000000
C	4.2203410	7.2084350	0.0000000
C	5.6271480	7.8188250	0.0000000
C	5.6324200	9.3524480	0.0000000
C	7.0401370	9.9607570	0.0000000
C	7.0475740	11.4943390	0.0000000
C	8.4557540	12.1012090	0.0000000
C	8.4648940	13.6348020	0.0000000
C	9.8751190	14.2321080	0.0000000
C	0.0002120	-0.7668420	0.0000000
C	-1.4047680	-1.3813620	0.0000000
C	-1.4047680	-2.9150430	0.0000000
C	-2.8100880	-3.5287960	0.0000000
C	-2.8113080	-5.0624680	0.0000000
C	-4.2172670	-5.6747800	0.0000000
C	-4.2203410	-7.2084350	0.0000000
C	-5.6271480	-7.8188250	0.0000000
C	-5.6324200	-9.3524480	0.0000000
C	-7.0401370	-9.9607570	0.0000000
C	-7.0475740	-11.4943390	0.0000000
C	-8.4557540	-12.1012090	0.0000000
C	-8.4648940	-13.6348020	0.0000000
C	-9.8751190	-14.2321080	0.0000000
H	-0.5546430	1.1292750	0.8775100
H	-0.5546430	1.1292750	-0.8775100
H	1.9591610	1.0188440	0.8775000
H	1.9591610	1.0188440	-0.8775000
H	0.8504980	3.2776960	-0.8775210
H	0.8504980	3.2776960	0.8775210

H	3.3642490	3.1658990	0.8774910
H	3.3642490	3.1658990	-0.8774910
H	2.2573800	5.4256180	-0.8775290
H	2.2573800	5.4256180	0.8775290
H	4.7710280	5.3112590	0.8774840
H	4.7710280	5.3112590	-0.8774840
H	3.6668900	7.5722940	-0.8775350
H	3.6668900	7.5722940	0.8775350
H	6.1803970	7.4545270	0.8774830
H	6.1803970	7.4545270	-0.8774830
H	5.0795020	9.7171120	-0.8775390
H	5.0795020	9.7171120	0.8775390
H	7.5928460	9.5956670	0.8774860
H	7.5928460	9.5956670	-0.8774860
H	6.4950920	11.8597080	-0.8775550
H	6.4950920	11.8597080	0.8775550
H	9.0087870	11.7363430	0.8775360
H	9.0087870	11.7363430	-0.8775360
H	7.9128220	13.9992950	-0.8770700
H	7.9128220	13.9992950	0.8770700
H	10.4403380	13.9140810	0.8835380
H	10.4403380	13.9140810	-0.8835380
H	9.8474510	15.3266660	0.0000000
H	0.5546430	-1.1292750	-0.8775100
H	0.5546430	-1.1292750	0.8775100
H	-1.9591610	-1.0188440	0.8775000
H	-1.9591610	-1.0188440	-0.8775000
H	-0.8504980	-3.2776960	-0.8775210
H	-0.8504980	-3.2776960	0.8775210
H	-3.3642490	-3.1658990	0.8774910
H	-3.3642490	-3.1658990	-0.8774910
H	-2.2573800	-5.4256180	-0.8775290
H	-2.2573800	-5.4256180	0.8775290
H	-4.7710280	-5.3112590	0.8774840
H	-4.7710280	-5.3112590	-0.8774840
H	-3.6668900	-7.5722940	-0.8775350
H	-3.6668900	-7.5722940	0.8775350
H	-6.1803970	-7.4545270	0.8774830
H	-6.1803970	-7.4545270	-0.8774830
H	-5.0795020	-9.7171120	-0.8775390
H	-5.0795020	-9.7171120	0.8775390
H	-7.5928460	-9.5956670	0.8774860

H	-7.5928460	-9.5956670	-0.8774860
H	-6.4950920	-11.8597080	-0.8775550
H	-6.4950920	-11.8597080	0.8775550
H	-9.0087870	-11.7363430	0.8775360
H	-9.0087870	-11.7363430	-0.8775360
H	-7.9128220	-13.9992950	-0.8770700
H	-7.9128220	-13.9992950	0.8770700
H	-9.8474510	-15.3266660	0.0000000
H	-10.4403380	-13.9140810	0.8835380
H	-10.4403380	-13.9140810	-0.8835380

n-Nonakozan (C₂₉H₆₀)

C	0.0000000	0.0000000	0.3862170
C	0.0000000	1.2835320	-0.4531800
C	0.0000000	2.5664980	0.3870810
C	0.0000000	3.8505930	-0.4514530
C	0.0000000	5.1329940	0.3896690
C	0.0000000	6.4176450	-0.4480130
C	0.0000000	7.6994840	0.3939620
C	0.0000000	8.9846780	-0.4428820
C	0.0000000	10.2659580	0.3999340
C	0.0000000	11.5516690	-0.4360990
C	0.0000000	12.8323880	0.4075450
C	0.0000000	14.1186270	-0.4276540
C	0.0000000	15.3988780	0.4163810
C	0.0000000	16.6858690	-0.4177530
C	0.0000000	17.9589090	0.4337770
C	0.0000000	-1.2835320	-0.4531800
C	0.0000000	-2.5664980	0.3870810
C	0.0000000	-3.8505930	-0.4514530
C	0.0000000	-5.1329940	0.3896690
C	0.0000000	-6.4176450	-0.4480130
C	0.0000000	-7.6994840	0.3939620
C	0.0000000	-8.9846780	-0.4428820
C	0.0000000	-10.2659580	0.3999340
C	0.0000000	-11.5516690	-0.4360990
C	0.0000000	-12.8323880	0.4075450
C	0.0000000	-14.1186270	-0.4276540
C	0.0000000	-15.3988780	0.4163810
C	0.0000000	-16.6858690	-0.4177530

C	0.0000000	-17.9589090	0.4337770
H	0.8774730	0.0000000	1.0486140
H	-0.8774730	0.0000000	1.0486140
H	0.8774990	1.2837540	-1.1155360
H	-0.8774990	1.2837540	-1.1155360
H	-0.8774730	2.5660540	1.0494780
H	0.8774730	2.5660540	1.0494780
H	0.8774990	3.8512580	-1.1138090
H	-0.8774990	3.8512580	-1.1138090
H	-0.8774730	5.1321100	1.0520650
H	0.8774730	5.1321100	1.0520650
H	0.8775000	6.4187490	-1.1103670
H	-0.8775000	6.4187490	-1.1103670
H	-0.8774740	7.6981670	1.0563560
H	0.8774740	7.6981670	1.0563560
H	0.8775010	8.9862130	-1.1052340
H	-0.8775010	8.9862130	-1.1052340
H	-0.8774770	10.2642160	1.0623230
H	0.8774770	10.2642160	1.0623230
H	0.8775050	11.5536230	-1.0984470
H	-0.8775050	11.5536230	-1.0984470
H	-0.8774770	12.8302270	1.0699240
H	0.8774770	12.8302270	1.0699240
H	0.8775300	14.1209490	-1.0900130
H	-0.8775300	14.1209490	-1.0900130
H	-0.8775200	15.3974450	1.0789370
H	0.8775200	15.3974450	1.0789370
H	0.8770570	16.6876250	-1.0792630
H	-0.8770570	16.6876250	-1.0792630
H	0.8835720	18.0026130	1.0807670
H	0.0000000	18.8590900	-0.1895100
H	-0.8835720	18.0026130	1.0807670
H	-0.8774990	-1.2837540	-1.1155360
H	0.8774990	-1.2837540	-1.1155360
H	0.8774730	-2.5660540	1.0494780
H	-0.8774730	-2.5660540	1.0494780
H	-0.8774990	-3.8512580	-1.1138090
H	0.8774990	-3.8512580	-1.1138090
H	0.8774730	-5.1321100	1.0520650
H	-0.8774730	-5.1321100	1.0520650
H	-0.8775000	-6.4187490	-1.1103670
H	0.8775000	-6.4187490	-1.1103670

H	0.8774740	-7.6981670	1.0563560
H	-0.8774740	-7.6981670	1.0563560
H	-0.8775010	-8.9862130	-1.1052340
H	0.8775010	-8.9862130	-1.1052340
H	0.8774770	-10.2642160	1.0623230
H	-0.8774770	-10.2642160	1.0623230
H	-0.8775050	-11.5536230	-1.0984470
H	0.8775050	-11.5536230	-1.0984470
H	0.8774770	-12.8302270	1.0699240
H	-0.8774770	-12.8302270	1.0699240
H	-0.8775300	-14.1209490	-1.0900130
H	0.8775300	-14.1209490	-1.0900130
H	0.8775200	-15.3974450	1.0789370
H	-0.8775200	-15.3974450	1.0789370
H	-0.8770570	-16.6876250	-1.0792630
H	0.8770570	-16.6876250	-1.0792630
H	-0.8835720	-18.0026130	1.0807670
H	0.0000000	-18.8590900	-0.1895100
H	0.8835720	-18.0026130	1.0807670

n-Triakontan (C₃₀H₆₂)

C	-0.4195800	0.6418380	0.0000000
C	0.4205080	1.9248940	0.0000000
C	-0.4187090	3.2085310	0.0000000
C	0.4212640	4.4916630	0.0000000
C	-0.4181260	5.7751870	0.0000000
C	0.4216200	7.0584690	0.0000000
C	-0.4180530	8.3418070	0.0000000
C	0.4213580	9.6253110	0.0000000
C	-0.4187020	10.9083920	0.0000000
C	0.4202770	12.1921780	0.0000000
C	-0.4202760	13.4749260	0.0000000
C	0.4181260	14.7590880	0.0000000
C	-0.4225970	16.0415220	0.0000000
C	0.4148940	17.3263380	0.0000000
C	-0.4332430	18.6016690	0.0000000
C	0.4195800	-0.6418380	0.0000000
C	-0.4205080	-1.9248940	0.0000000
C	0.4187090	-3.2085310	0.0000000
C	-0.4212640	-4.4916630	0.0000000

C	0.4181260	-5.7751870	0.0000000
C	-0.4216200	-7.0584690	0.0000000
C	0.4180530	-8.3418070	0.0000000
C	-0.4213580	-9.6253110	0.0000000
C	0.4187020	-10.9083920	0.0000000
C	-0.4202770	-12.1921780	0.0000000
C	0.4202760	-13.4749260	0.0000000
C	-0.4181260	-14.7590880	0.0000000
C	0.4225970	-16.0415220	0.0000000
C	-0.4148940	-17.3263380	0.0000000
C	0.4332430	-18.6016690	0.0000000
H	-1.0819530	0.6420760	0.8774890
H	-1.0819530	0.6420760	-0.8774890
H	1.0828770	1.9246710	0.8774910
H	1.0828770	1.9246710	-0.8774910
H	-1.0810860	3.2087240	-0.8774860
H	-1.0810860	3.2087240	0.8774860
H	1.0836290	4.4915160	0.8774940
H	1.0836290	4.4915160	-0.8774940
H	-1.0805060	5.7752760	-0.8774840
H	-1.0805060	5.7752760	0.8774840
H	1.0839810	7.0584550	0.8774960
H	1.0839810	7.0584550	-0.8774960
H	-1.0804350	8.3417360	-0.8774820
H	-1.0804350	8.3417360	0.8774820
H	1.0837160	9.6254850	0.8774990
H	1.0837160	9.6254850	-0.8774990
H	-1.0810840	10.9081080	-0.8774810
H	-1.0810840	10.9081080	0.8774810
H	1.0826290	12.1925900	0.8775020
H	1.0826290	12.1925900	-0.8775020
H	-1.0826530	13.4743710	-0.8774780
H	-1.0826530	13.4743710	0.8774780
H	1.0804920	14.7597430	0.8775250
H	1.0804920	14.7597430	-0.8775250
H	-1.0851500	16.0418090	-0.8775190
H	-1.0851500	16.0418090	0.8775190
H	1.0764040	17.3263490	0.8770560
H	1.0764040	17.3263490	-0.8770560
H	0.1924480	19.5001830	0.0000000
H	-1.0801070	18.6470940	-0.8835720
H	-1.0801070	18.6470940	0.8835720

H	1.0819530	-0.6420760	-0.8774890
H	1.0819530	-0.6420760	0.8774890
H	-1.0828770	-1.9246710	0.8774910
H	-1.0828770	-1.9246710	-0.8774910
H	1.0810860	-3.2087240	-0.8774860
H	1.0810860	-3.2087240	0.8774860
H	-1.0836290	-4.4915160	0.8774940
H	-1.0836290	-4.4915160	-0.8774940
H	1.0805060	-5.7752760	-0.8774840
H	1.0805060	-5.7752760	0.8774840
H	-1.0839810	-7.0584550	0.8774960
H	-1.0839810	-7.0584550	-0.8774960
H	1.0804350	-8.3417360	-0.8774820
H	1.0804350	-8.3417360	0.8774820
H	-1.0837160	-9.6254850	0.8774990
H	-1.0837160	-9.6254850	-0.8774990
H	1.0810840	-10.9081080	-0.8774810
H	1.0810840	-10.9081080	0.8774810
H	-1.0826290	-12.1925900	0.8775020
H	-1.0826290	-12.1925900	-0.8775020
H	1.0826530	-13.4743710	-0.8774780
H	1.0826530	-13.4743710	0.8774780
H	-1.0804920	-14.7597430	0.8775250
H	-1.0804920	-14.7597430	-0.8775250
H	1.0851500	-16.0418090	-0.8775190
H	1.0851500	-16.0418090	0.8775190
H	-1.0764040	-17.3263490	0.8770560
H	-1.0764040	-17.3263490	-0.8770560
H	-0.1924480	-19.5001830	0.0000000
H	1.0801070	-18.6470940	-0.8835720
H	1.0801070	-18.6470940	0.8835720