

# Austauschkorrekturen für Mehrkörperbeiträge in Symmetrieadaptierter Störungstheorie

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

**Rainer Schäffer**

geboren in Mühlacker

Fakultät für Chemie  
der  
Universität Duisburg-Essen

2016



Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von Mai 2005 bis Februar 2016 in der Arbeitsgruppe Theoretische Organische Chemie an der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Georg Jansen angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Georg Jansen  
Prof. Dr. Eckhard Spohr  
Vorsitzender: Prof. Dr. Stefan Rumann

Tag der Disputation: 19. Juli 2016

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Georg Jansen möchte ich nicht nur für die interessante Themenstellung und hervorragende Betreuung danken, sondern auch dafür, als mein akademischer Lehrer ganz wesentlich meine wissenschaftlichen Interessen geprägt zu haben. Herrn Prof. Dr. Eckhard Spohr danke ich für die Begutachtung meiner Arbeit und Herrn Prof. Dr. Stefan Rumann für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Allen früheren und jetzigen Mitgliedern der beiden Arbeitskreise der Theoretischen Chemie an der Universität Duisburg-Essen danke ich für die Kollegialität und Hilfsbereitschaft. Ilka Schmitt für die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Meiner Familie und meinen Freunden für die Aufmunterung und Unterstützung, ohne die die Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Isabella, da Du mich einst dazu ermutigt hast, mit dieser Promotion anzufangen, möchte ich auch Dir sehr herzlich danken!

Für Marie

## Publikationsliste

- R. Schäffer und G. Jansen, „*Intermolecular exchange-induction energies without overlap expansion*“, *Theor. Chem. Acc.* (2012) **131**:1235
- R. Schäffer und G. Jansen, „*Single-determinant-based symmetry-adapted perturbation theory without single-exchange approximation*“, *Mol. Phys.* (2013) **111**, 16-17, 2570-2584
- K. U. Lao, R. Schäffer, G. Jansen und J. M. Herbert, „*Accurate Description of Intermolecular Interactions Using Symmetry-Adapted Perturbation Theory*“, *J. Chem. Theory Comput.* (2015) **11**, 6, 2473-2486
- R. Schäffer und G. Jansen, „*Three-body interactions in second-order symmetry-adapted perturbation theory without overlap expansion*“, in Vorbereitung

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeines . . . . .	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>7</b>
2.1	Grundbegriffe . . . . .	7
2.1.1	Das Pauli-Prinzip . . . . .	10
2.2	Vielteilchentheorie . . . . .	12
2.2.1	Wellenfunktionsbasierte ab-initio-Methoden . . . . .	13
2.2.2	Dichtefunktionalmethoden . . . . .	15
2.3	Störungsrechnung . . . . .	17
2.4	Varianten intermolekularer Störungstheorien . . . . .	19
2.4.1	Symmetrisierte Rayleigh-Schrödinger-Theorie . . . . .	21
2.4.2	Response-Theorie . . . . .	25
2.4.3	Intramonomere Korrelation . . . . .	27
2.4.4	Abschätzung der Induktionsbeiträge höherer Ordnung . . . . .	29
2.4.5	Basissatz-Superpositions-Fehler . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Methode</b>	<b>32</b>
3.1	Matrizelemente für die Austausch-Störungstheorie 2. Ordnung . . . . .	32
3.1.1	Herleitung der Ausdrücke für die Austauschenergie ohne Potenzreihenentwicklungen nach Überlappungsintegralen . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Störenergien in 2.Ordnung</b>	<b>40</b>
4.1	Implementierung . . . . .	40
4.1.1	Summation der Spinkoordinaten . . . . .	40
4.2	Ergebnisse . . . . .	42
4.2.1	Korrektur der Energiekomponente $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$ . . . . .	42

4.2.2	Hartree-Fock-Abschätzung der Induktionsbeiträge höherer Ordnung . . . . .	50
4.3	Austauschdispersion und Korrelationskorrekturen . . . . .	53
4.3.1	Diskussion . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Nichtadditive Dreikörpereffekte</b>	<b>64</b>
5.1	Formulierung . . . . .	64
5.1.1	Dreikörper-Austauschbeitrag 1.Ordnung . . . . .	64
5.1.2	Dreikörper-Induktion . . . . .	65
5.1.3	Dreikörper-Dispersion . . . . .	67
5.2	Stand der Forschung . . . . .	68
5.3	Ergebnisse . . . . .	68
5.3.1	Technische Details . . . . .	68
5.3.2	He <sub>3</sub> . . . . .	70
5.3.3	Ar <sub>3</sub> . . . . .	74
5.3.4	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> . . . . .	79
5.3.5	Ar <sub>2</sub> HF . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>92</b>
<b>A</b>	<b>Determinantenalgebra</b>	<b>94</b>
A.1	Grundbegriffe . . . . .	94
A.2	Multilineare Algebra . . . . .	96
A.2.1	Multilineare Funktionale . . . . .	97
A.3	Zerlegung von Minoren mit substituierten Zeilen . . . . .	100
<b>B</b>	<b>Definition der Geometrien</b>	<b>103</b>
B.1	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> . . . . .	103
B.1.1	uud . . . . .	103
B.1.2	bif . . . . .	104
B.1.3	ada . . . . .	104
B.1.4	dad . . . . .	105
B.1.5	Ar <sub>2</sub> (HF) . . . . .	106
<b>C</b>	<b>Tabellen</b>	<b>107</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>



# Tabellenverzeichnis

4.1	Lennard-Jones-Parameter verschiedener Aggregate . . . . .	44
4.2	Übersicht der $S^2$ -Näherungen in Potentialfunktionen und $\delta(\text{HF})$ - Beiträgen . . . . .	50
4.3	DFT-SAPT-Beiträge für $\text{He}_2$ . . . . .	56
5.1	$\text{He}_3$ , HF-SAPT/CP51, Gegenüberstellung mit Literaturdaten . .	70
5.2	$\text{He}_3$ , HF-SAPT/CBS . . . . .	71
5.3	$\text{He}_3$ , Vergleich der DFT-SAPT-Gesamtenergien mit CCSD(T) .	71
5.4	$\text{He}_3$ , DFT-SAPT(hevxc)/ET351 . . . . .	73
5.5	$\text{Ar}_3$ , HF-SAPT, Gegenüberstellung mit Literaturdaten . . . . .	75
5.6	$\text{Ar}_3$ , Vergleich der DFT-SAPT-Gesamtenergien mit CCSD(T) .	76
5.7	$\text{Ar}_3$ , HF-SAPT/aug-cc-pVQZ . . . . .	76
5.8	Dreikörperwechselwirkungsbeiträge für $\text{Ar}_3$ , DFT-SAPT(ZMP)/aug- cc-pVQZ . . . . .	77
5.9	$(\text{H}_2\text{O})_3$ , HF-SAPT/CP147, mit Literaturdaten . . . . .	80
5.10	$(\text{H}_2\text{O})_3$ , HF-SAPT/aug-cc-pVQZ, Energien in kcal/mol . . . . .	81
5.11	$(\text{H}_2\text{O})_3$ , uud, DFT-SAPT, mit Literaturdaten . . . . .	82
5.12	$\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur I, mit Literaturdaten . . . . .	84
5.13	$\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur I, mit Paarwechselwirkungsenergien . . . . .	84
5.14	$\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur II, mit Literaturdaten . . . . .	86
5.15	$\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur II, mit Paarwechselwirkungsenergien . . . . .	87
5.16	$\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur III, mit Literaturdaten . . . . .	88
5.17	$\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur III, mit Paarwechselwirkungsenergien . . . . .	89
C.1	$\text{Ne}_2$ , $\delta(\text{HF})$ , aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol . . . . .	107
C.2	$\text{Ne}_2$ , HF-SAPT/aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol . . . . .	108
C.3	$\text{NeNa}^+$ , HF-SAPT/aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol . . . . .	109
C.4	$\text{NeNa}^+$ , $\delta(\text{HF})$ , aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol . . . . .	110

C.5	HeCl <sup>-</sup> , HF-SAPT/aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol . . . . .	111
C.6	HeCl <sup>-</sup> , $\delta$ (HF), aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol . . . . .	112
C.7	Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup> , HF-SAPT/aug-cc-pCVQZ, E in kJ/mol . . . . .	113
C.8	Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup> , $\delta$ (HF), aug-cc-pCVQZ, E in kJ/mol . . . . .	114
C.9	ArHF, HF-SAPT/aug-cc-pVQZ, E in mH . . . . .	115
C.10	Ar(HF), $\delta$ (HF), aug-cc-pVQZ, E in mH . . . . .	116
C.11	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , HF-SAPT/aug-cc-pvqz, E in kJ/mol . . . . .	117
C.12	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , $\delta$ (HF), aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol . . . . .	118
C.13	Ar <sub>2</sub> , DFT-SAPT(ZMP)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	119
C.14	Ar <sub>2</sub> , DFT-SAPT(ZMP); (Q5)-Extrapolation, E in kJ/mol . . . . .	120
C.15	Ar <sub>2</sub> , DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	121
C.16	Ar <sub>2</sub> , DFT-SAPT(PBE0AC); (Q5)-Extrapolation, E in kJ/mol . . . . .	122
C.17	Ar <sub>2</sub> , CCSD(T)-F12a,b/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	123
C.18	Ar <sub>2</sub> , $E_{int}$ (HF), aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	124
C.19	H <sub>2</sub> O-Ar, CCSD(T)-F12a,b/aug-cc-pV5Z . . . . .	125
C.20	H <sub>2</sub> O-Ar; $E_{int}$ (HF),aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	126
C.21	Ar-H <sub>2</sub> O, DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	127
C.22	Ar-H <sub>2</sub> O, Dispersion, Extrapolation(Q5), E in kJ/mol . . . . .	128
C.23	N <sub>2</sub> Ne, Dispersion, Extrapolation(Q5), E in kJ/mol . . . . .	129
C.24	N <sub>2</sub> Ne, DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	130
C.25	N <sub>2</sub> Ne; $\delta$ (HF), aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	131
C.26	N <sub>2</sub> Ne; CCSD(T)-F12a,b/aug-cc-pV5Z . . . . .	132
C.27	Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup> , DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	133
C.28	Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup> , Dispersion, Extrapolation(Q5), E in kJ/mol . . . . .	134
C.29	Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup> ; $\delta$ (HF), aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	135
C.30	Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup> ; Extrapolation(Q5) $E_{int}$ (CCSD(T)), E in kJ/mol . . . . .	136
C.31	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	137
C.32	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , Extrapolation(Q5), Dispersion,E in kJ/mol . . . . .	138
C.33	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ; $\delta$ (HF), aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	139
C.34	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , $E_{int}$ (CCSD(T)-F12a,b; aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol . . . . .	140

# Abbildungsverzeichnis

4.1	NeNa <sup>+</sup> , S <sup>2</sup> /S <sup>∞</sup> -Verhältnisse . . . . .	45
4.2	Ne <sub>2</sub> , S <sup>2</sup> /S <sup>∞</sup> -Verhältnisse . . . . .	46
4.3	HeCl <sup>-</sup> , S <sup>2</sup> /S <sup>∞</sup> -Verhältnisse . . . . .	46
4.4	Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup> , S <sup>2</sup> /S <sup>∞</sup> -Verhältnisse . . . . .	47
4.5	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , Minimumsgeometrie . . . . .	48
4.6	Ar(HF), S <sup>2</sup> /S <sup>∞</sup> -Verhältnisse . . . . .	49
4.7	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , S <sup>2</sup> /S <sup>∞</sup> -Verhältnisse . . . . .	49
4.8	NeNa <sup>+</sup> , δ(HF)-Abschätzungen . . . . .	51
4.9	Ne <sub>2</sub> , δ(HF)-Abschätzungen . . . . .	52
4.10	Ar(HF), δ(HF)-Abschätzungen . . . . .	52
4.11	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , δ(HF)-Abschätzungen . . . . .	53
4.12	Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup> , δ(HF)-Abschätzungen . . . . .	54
4.13	HeCl <sup>-</sup> , δ(HF)-Abschätzungen . . . . .	54
4.14	Ar <sub>2</sub> ; S <sup>2</sup> /S <sup>∞</sup> -Verhältnisse DFT-SAPT . . . . .	57
4.15	E <sub>int</sub> (DFT-SAPT), (H <sub>2</sub> O)-Ar . . . . .	58
4.16	E <sub>int</sub> (DFT-SAPT), (H <sub>2</sub> O)-Ar; repulsiver Ast . . . . .	58
4.17	Ne-N <sub>2</sub> ; DFT-SAPT/CCSD(T)-Potential . . . . .	59
4.18	Ne-N <sub>2</sub> ; DFT-SAPT+δ(HF)/CCSD(T)-Potential . . . . .	60
4.19	E <sub>exch</sub> <sup>(1)</sup> , Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup> , logarithmische Skala . . . . .	61
4.20	Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup> ; E <sub>exch</sub> <sup>(2)</sup> /E <sub>exch</sub> <sup>(1)</sup> -Verhältnisse . . . . .	62
4.21	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ; E <sub>exch</sub> <sup>(2)</sup> /E <sub>exch</sub> <sup>(1)</sup> -Verhältnisse . . . . .	62
5.1	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> , uud . . . . .	79
5.2	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> , bif . . . . .	79
5.3	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> , ada . . . . .	80
5.4	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> , dad . . . . .	80
5.5	Ar <sub>2</sub> (HF), Struktur I, θ = 60° . . . . .	83

5.6	Ar <sub>2</sub> (HF), Struktur I, Gesamtwechselwirkungsenergie . . . . .	85
5.7	Ar <sub>2</sub> (HF), Struktur II, R <sub>cm</sub> = 7 a <sub>0</sub> . . . . .	86
5.8	Ar <sub>2</sub> (HF), Struktur II, Gesamtwechselwirkungsenergie . . . . .	87
5.9	Ar <sub>2</sub> (HF), Struktur III, R = 8 a <sub>0</sub> . . . . .	88
5.10	Ar <sub>2</sub> (HF), Struktur III, Gesamtwechselwirkungsenergie . . . . .	89

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Allgemeines

Traditionellerweise befasst sich die Chemie mit Stoffumwandlungen, bei denen homöo- und heteropolare kovalente Bindungen zwischen Atomen gespalten und neu geknüpft werden. Schon früh wurde jedoch offenbar, dass mit den anfangs mehr oder weniger intuitiven Vorstellungen über die Atombindungen allein die Eigenschaften von kondensierter Materie nicht verstanden werden konnten, sondern dass darüber hinaus zwischenmolekulare Kräfte zur Erklärung herangezogen werden mussten. Auf das Vorhandensein solcher nichtkovalenter Wechselwirkungen deuten hin Abweichungen vom idealen Gasgesetz, woraus auch die Existenz der flüssigen Phase und von molekularen Festkörpern folgt sowie das Auftreten von Grenzflächenspannungen.

Ein interessantes Beispiel für die Bedeutsamkeit zwischenmolekularer Kräfte die Struktur von Festkörpern betreffend stellt die von Davy im Jahr 1811 [1] entdeckte Chlathratverbindung dar, welche bei Abkühlung einer wässrigen Lösung von Chlor unter  $9^\circ\text{C}$  mit der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  entsteht. Solcherart Käfigverbindungen, zu deren bekannteren Vertretern das Methanhydrat gehört, stellen Beispiele für Cokristalle dar, in der die Gastmoleküle in eine feste  $\beta_0$ -Phase eingebettet sind, die sich strukturell von der normalen thermodynamisch stabilen festen  $\alpha$ -Phase unterscheidet.

Erstmals ausgedrückt wurden genauere Gedanken über diese Art zwischenmolekularer Kräfte von Clausius [2], der auf der Grundlage des Dalton'schen Modells über den Aufbau der Materie erkannte, dass zwischen Teilchen bei mittleren bis großen Abständen anziehende Kräfte herrschen, während bei kurzen Abständen eine abstoßende Wechselwirkung eintritt.

Zur Erläuterung soll die folgende, von Clausius stammende Zustandsglei-

chung für reale Gase betrachtet werden.

$$\left( p + \frac{\alpha}{T(V_m + \gamma)^2} \right) (V_m - \beta) = RT \quad (1.1)$$

Diese geht für  $\gamma = 0$  in die Berthelot-Zustandsgleichung über. Der von dem Parameter  $\alpha$  abhängige Term von der Dimension eines Druckes beschreibt die Attraktion zwischen den Teilchen, während der Parameter  $\beta$  von der Dimension eines molaren Volumens der Repulsion bei hohen Teilchendichten Rechnung trägt. Bemerkenswert ist die Motivation Clausius', die Wechselwirkung der Gasteilchen und damit den inneren Druck als von der Temperatur abhängig anzunehmen, indem er davon ausging, dass sich bei niedrigen Temperaturen vermehrt gebundene Aggregate („Cluster“) bilden, zu deren Dissoziation ein gewisser Energiebetrag durch Stöße der Teilchen untereinander aufgewendet werden muss [3]. Setzt man  $\gamma = 0$  und lässt den Faktor  $T$  im Nenner des Terms für den inneren Druck weg, erhält man die bekanntere van-der-Waals-Gleichung für reale Gase, die zudem aus der statistischen Mechanik hergeleitet werden kann, wenn man die Teilchenwechselwirkung mit einem Rechteckpotential beschreibt [4].

Die Natur dieser Wechselwirkungen selbst blieb aber weitgehend unverstanden, obwohl sich ein Teil dieser Kräfte klassisch-anschaulich einerseits durch die Wechselwirkung statischer Multipolmomente miteinander (Elektrostatik), andererseits durch die Polarisierung der Moleküle, d.h. die Energieänderung verursacht durch die Relaxation der Ladungsverteilungen bei Anwesenheit äußerer elektrischer Felder (Induktion), deuten lässt.

Die Bedeutung dieser nicht-kovalenten Wechselwirkungen für die präparative Chemie wurde, nachdem Vorläufer von bereits sehr wirksamen, allerdings vergleichsweise unspezifischen, chelatisierenden Liganden für Metallionen wie etwa EDTA eine Zeit lang bekannt waren, erst ab den 1960er Jahren in vollem Umfang erkannt, als Pedersen [5] die Darstellung des ersten cyclischen Polyethers gelang, der heute zur Verbindungsklasse der sogenannten Kronenether gezählt wird. Diese, sowie die strukturell ähnlichen Kryptanden, weisen die Besonderheit auf, auch mit im Sinne des HSAB-Konzeptes „harten“ Alkalimetallkationen mit einer so hohen Spezifität äußerst stabile Komplexe zu bilden, dass diese Liganden die ersten synthetisch hergestellten sind, die für „Molekulare Erkennung“ als modellhaft angesehen werden.

Dieses neue Teilgebiet der Chemie, für das Lehn [6] den Begriff der *Supramolekularen Chemie* prägte und welches alle diejenigen molekularen Verknüpfungen umfassen sollte, die nicht auf kovalenten Bindungen beruhen, wurde in der Folgezeit umfangreich ausgebaut. Durch das verbesserte Verständnis selbstordnender molekularer Prozesse gelangen die Entwicklung zahlreicher

Komplexverbindungen mit der Eigenschaft hoher stereoselektiver katalytischer Aktivität, ebenso wie Modelle für selbstreplizierende Systeme [7], die einen Einblick in die der Entstehung des Lebens grundlegenden Vorgänge gestatten.

Trotz ihrer relativen „Schwäche“ wird die Wichtigkeit intermolekularer Kräfte deutlich anhand des Beispiels, dass die helikale Struktur des DNS-Moleküls sowie die Stabilisierung der Tertiär- und Quartärstrukturen von Proteinen ohne die Berücksichtigung der London-Dispersionskräfte in Kraftfeld-MD-Simulationen nicht verständlich wäre [8]. Schließlich eröffnet das Verständnis nichtkovalenter Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen bei enzymkatalysierten Reaktionen neue Möglichkeiten der Entwicklung pharmakologisch wirksamer Substanzen.

Obwohl die Abgrenzung zwischen kovalentem und nicht-kovalentem Bindungstyp nicht völlig frei von Willkür ist, da beide sich prinzipiell in den Rahmen derselben einheitlichen physikalischen Beschreibung einfügen lassen, wollen wir unter kovalenten Bindungen vereinfacht diejenigen verstehen, die durch Kombination zweier oder im Falle sogenannter Mehrzentrenbindungen auch mehrerer Fragmente mit nicht abgeschlossenen Valenzschalen<sup>1</sup> zustandekommen; die Energieänderung, welche zum Zustandekommen der Bindung führt, ist hierbei in den Interferenztermen [9] enthalten, welche durch das reduzierte Resonanzintegral  $\beta$  gegeben sind [10]. Da diese im wesentlichen wie das Überlappungsintegral  $S$  vom Abstand abhängen, ergibt eine qualitative Betrachtung in 1. Näherung eine Abstandsabhängigkeit der kovalenten Bindungskräfte im asymptotischen Bereich von  $\propto \exp^{-R}$ .

Während es sich hier also um zwar relativ starke, aber dafür kurzreichweitige Wechselwirkungen handelt, ist die Situation bei der nichtkovalenten Wechselwirkungen eine völlig andere. Auch im Falle elektrisch neutraler, miteinander wechselwirkender Fragmente existieren im langreichweitigen Bereich Kräfte, die auf der Wechselwirkung statischer Multipolmomente der beteiligten Partner beruhen, ein Beispiel wäre hierbei die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung bei  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ . Multipolwechselwirkungen haben allgemein eine Abstandsabhängigkeit von  $\propto 1/R^{n+m-1}$ , aber auch ohne solche, bei vollständig sphärischer Ladungsverteilung wie bei Edelgasatomen, herrscht stets eine Dispersionswechselwirkung. Diese auch van-der-Waals- oder London-Kräfte genannten Wechselwirkungen sind erst seit der Arbeit von LONDON [11] prinzipiell verstanden, der durch eine Betrachtung der Änderung der Nullpunkts-

---

<sup>1</sup>Edelgasverbindungen und andere hypervalente Verbindungen scheinen eine Ausnahme darzustellen; der Begriff „abgeschlossene Valenzschale“ bedarf auch im Hinblick auf die Beschreibung der Elektronenkorrelation einer präziseren Bestimmung, worauf an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen werden kann. Er soll daher für eine solche Situation verwendet werden, in der der Grundzustand eines Mehrelektronensystems hinreichend gut durch eine einzige Singulett-Slaterdeterminante beschrieben wird.

energien zweier über eine Coulombwechselwirkung gekoppelter Oszillatoren in erster Näherung das berühmte asymptotische  $1/R^6$ -Verhalten des Potentials herleitete. Dadurch wird verständlich, dass nichtkovalente Kräfte im langreichweitigen Bereich gegenüber den kovalenten stets dominant werden.

Die gelegentlich verwendete Bezeichnung „schwache Wechselwirkungen“, weist darauf hin, dass die beteiligten Energien bis zu einige Größenordnungen kleiner als diejenigen kovalenter chemischer Bindungen sind. Sie liegen typischerweise im Bereich von 0,01 kJ/mol für den van-der-Waals-Komplex  $\text{He}_2$  bis zu einigen  $\sim 10$  kJ/mol pro Atom-Atom-Kontakt für wasserstoffbrückengebundene Systeme, ein Beispiel wäre etwa das Dimer der Ameisensäure mit einer Bindungsenergie von etwa 20 kJ/mol pro Wasserstoffbrücke.

Für eine tiefere Analyse der mit intermolekularen Wechselwirkungen verbundenen Prozesse auf mikroskopischer Ebene sind verschiedene molekulardynamische (MD) Methoden entwickelt worden, und zwar rein klassische basierend auf Kraftfeldern, semiklassische, in denen Quanteneffekte in Form verschiedener Abschätzungen berücksichtigt sind [12], sowie *ab-initio*-Verfahren wie die Born-Oppenheimer- [13] oder Car-Parrinello-MD [14]. Da letztere in absehbarer Zukunft aufgrund des beträchtlichen numerischen Aufwandes auf verfügbaren Rechnern für größere Systeme nicht zu bewältigen sind, liegt es nahe, diese teilweise klassisch mit Hilfe von parametrisierten Kraftfeldern zu vereinfachen. Dieser Weg führt zu den sogenannten QM/MM-Methoden, („Quantum Mechanics - Molecular Mechanics“), deren großer Bedeutung die Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2013 an KARPLUS, WARSHEL und LEVITT Rechnung trägt. Die Idee ist hierbei, die interessierenden reaktiven Abschnitte der Moleküle quantenmechanisch, und die nicht an Reaktionen beteiligten klassisch zu behandeln, wodurch molekülmechanische Simulationen chemischer Reaktionen in Solventien oder anderen Umgebungen numerisch durchführbar geworden sind.

Um bei MD-Simulationen soweit wie möglich mit Anwendung von klassischer statt quantentheoretischer Mechanik auszukommen, bedarf man der genauen Kenntnis der intermolekularen Potentiale zwischen den beteiligten Spezies. Während die gesamten Bindungsenergien selbst über kalorimetrische Bestimmung der Enthalpien der Phasenübergänge vergleichsweise einfach zugänglich [15] sind, trifft dies auf die Ermittlung der paarweisen intermolekularen Wechselwirkungspotentiale im allgemeinen nicht zu. Zwar kann prinzipiell über die Kenntnis der zweiten Virialkoeffizienten auf die Paarpotentiale geschlossen werden, zwischen denen es einen direkten Zusammenhang gibt [4]. Weil jedoch Potentiale unterschiedlicher Gestalt ähnliche zweite Virialkoeffizienten ergeben können, ist es günstiger, erstere direkt mit Hilfe von Streuexperimenten oder der Rotationsschwingungsspektroskopie [16] zu ermitteln.



Alternativ hierzu können die benötigten Kraftfelder mit Hilfe von Modellpotentialen parametrisiert werden, wobei die zur Anpassung nötigen Daten aus quantenmechanischen *ab-initio*-Rechnungen gewonnen wurden.

## 1.2 Zielsetzung der Arbeit

Zur Berechnung der Wechselwirkungen zwischen geschlossenschaligen Systemen stehen zwei komplementäre Verfahren zur Verfügung. Der unmittelbare Zugang besteht in Form der Supermolekül-Ansätze, in denen die Wechselwirkungsenergie sich ergibt als Differenz der Gesamtenergie  $E_{AB}$  des Komplexes  $A-B$  und der Gesamtenergien  $E_A$  und  $E_B$  der einzelnen Fragmente A und B:

$$E_{int}^{AB}[2; 2] = E_{AB} - E_A - E_B \quad (1.2)$$

Die zweite Methode ist die Störungstheorie, welche unter anderem den Vorzug besitzt, die Gesamtwechselwirkungsenergie als Summe der anschaulichen Einzelbeiträge Elektrostatik, Induktion, Dispersion und jeweiliger Austauschkorrekturen zu liefern:

$$E_{int}^{SAPT} = E_{el}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} + E_{ind}^{(2)} + E_{exch-ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)} + \dots \quad (1.3)$$

Viele der oben beschriebenen Problemstellungen lassen sich bereits behandeln, indem man sich nur auf die Einbeziehung von reinen Paarwechselwirkungen beschränkt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass es für die Vorhersage von Festkörperstrukturen notwendig ist, über die reinen Paarwechselwirkungen hinausgehende Energiebeiträge in die Modelle einzubeziehen. Beispielsweise wird die kubische gegenüber der hexagonalen Struktur bei Edelgasen im festen Aggregatzustand bevorzugt, was man auf nichtadditive Austauschdispersionswechselwirkungen zurückführt [17]. Die Gesamtenergie wird hierbei zerlegt in eine Summe von Clusterwechselwirkungen:

$$E_{int} = \sum_{A<B} E_{int}^{AB} + \sum_{A<B<C} E_{int}^{ABC} + \dots, \quad (1.4)$$

worin die Zweikörperwechselwirkungsenergie bereits in (1.2) definiert wurde und die höheren Mehrkörperbeiträge allgemein geschrieben werden können in rekursiver Form:

$$E_{int}^{A_1 \dots A_N}[N, N] = E_{A_1 \dots A_N} - \sum_{k=1}^N E_{A_k} - \sum_{k=2}^{N-1} E_{int}[k; N] \quad (1.5)$$

Hierzu wird in der vorliegenden Arbeit eine Erweiterung der intermolekularen symmetrie-adaptierten Störungstheorie(SAPT) ausgearbeitet, die eine Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf Aggregate mit prinzipiell beliebiger Anzahl von Fragmenten ermöglicht. Bisher war die Anwendung der intermolekularen Störungstheorie, trotz der Nichtvernachlässigbarkeit von Mehrkörperbeiträgen zur gesamten Wechselwirkungsenergie, mit wenigen Ausnahmen [17] [18] [19] [20] [21] auf die Behandlung von Aggregaten mit nur zwei Fragmenten beschränkt. Der Hauptgrund dafür ist, dass die Implementierung der Methode aufgrund einer im folgenden noch zu erläuternden Näherung („ $S^n$ -Näherung“, basierend auf einer Potenzreihenentwicklung nach Überlappungsdichtematrizen) für die Austauschkorrekturen der Energiebeiträge zweiter Ordnung nur schwierig zu bewerkstelligen ist, da sie zu äußerst komplizierten Ausdrücken für jeden einzelnen Spezialfall, d.h. Trimer-, Tetramerenergien usw. führt. Außerdem hat sich in der Zwischenzeit [22] gezeigt, dass im repulsiven Bereich des intermolekularen Potentials eben diese Näherung spätestens ab der dritten Ordnung Störungstheorie vollständig versagt.

Im folgenden wird ausgeführt werden, wie sich diese beiden Schwierigkeiten lösen lassen und durch eine Umformulierung der Austauschsterme in zweiter Ordnung, die grundsätzlich auch auf alle höheren Ordnungen anwendbar ist, die SAPT für Eindeterminanten-Referenzwellenfunktionen eine erhebliche Vereinfachung erfährt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

Im dem sich anschließenden zweiten Kapitel wird ein Einblick in die theoretischen Grundlagen gegeben. Im dritten Kapitel folgt die Vorstellung des bisher in der Symmetrieadaptierten Störungstheorie auf der Grundlage von Eindeterminanten-Referenz-Wellenfunktionen angewendeten Algorithmus, mit dem das Problem der Nichtorthogonalität der Orbitale der einzelnen Fragmente untereinander behandelt wurde, sowie die im Rahmen dieser Arbeit gefundene Erweiterung.

Im vierten Kapitel werden die mit der neuen Methode erzielten Ergebnisse für Dimere an einigen ausgewählten Testsystemen vorgestellt und diskutiert. Der Formalismus bietet dabei die Möglichkeit, die Austauschkorrekturen in einer besonders einfachen Weise ohne die Verwendung der bisher verwendeten sogenannten  $S^2$ -Näherung zu implementieren. Im fünften Kapitel wird gezeigt werden, wie der neue Formalismus auf den Fall dreier Monomere übertragen werden kann. Die wenigen in der Fachliteratur vorgestellten, in der  $S^n$ -Näherung erhaltenen Ergebnisse zu nichtadditiven Mehrkörperwechselwirkungen werden überprüft und abschließend in der Zusammenfassung Anwendbarkeit und Vorschläge zur weiteren Verbesserung der intermolekularen Störungstheorie erörtert.

# Kapitel 2

## Allgemeiner Teil

### 2.1 Grundbegriffe

Da die chemische Bindung und allgemein die auf molekularer und atomarer Ebene ablaufenden Prozesse sich nicht im Rahmen der klassischen Mechanik deuten lassen, und statt dessen die Quantenmechanik angewendet werden muss, soll im folgenden eine kurze Einführung in deren mathematische Struktur gegeben werden.

In der Quantentheorie, wir wollen zunächst nur Einteilchensysteme betrachten, entsprechen die physikalischen Observablen Operatoren, also linearen Abbildungen, die auf einem unitären Vektorraum definiert sind und als hermitesche Matrizen dargestellt werden können [23].

Axiomatisch gelten in der Quantenmechanik die fundamentalen Vertauschungsrelationen für kanonisch konjugierte Paare von Impuls- und Ortsoperatoren  $\hat{p}_i$  und  $\hat{q}_j$ ,

$$\hat{p}_i \hat{q}_j - \hat{q}_j \hat{p}_i \equiv [\hat{p}_i, \hat{q}_j]_- = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij} \quad (2.1)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_i]_- = [\hat{q}_i, \hat{q}_i]_- = 0 \quad (2.2)$$

und anstelle der klassischen Bewegungsgleichungen tritt die Heisenbergsche Bewegungsgleichung, welche die Zeitentwicklung eines beliebigen hermiteschen Operators  $\hat{A}$  beschreibt:

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}]_- \quad (2.3)$$

Die Äquivalenz von Heisenbergbild (Operatoren  $\hat{A}_H$  zeitabhängig, Zustandsvektoren  $\Psi_H$  zeitunabhängig) und Schrödingerbild (Operatoren  $\hat{A}_S$  zeitunab-

hängig, Wellenfunktionen  $\Psi_S$  zeithängig) lässt sich auf folgende Weise zeigen [24].

Es sei  $U(t)$  eine zeitabhängige unitäre Transformation mit

$$|\Phi(t)\rangle = U(t)|\Psi_S(t)\rangle \quad (2.4)$$

Außerdem gelte die Schrödingergleichung

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_S(t)\rangle = \hat{H}_S |\Psi_S(t)\rangle \quad (2.5)$$

Daraus folgt durch partielle Differentiation nach  $t$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(t)\rangle &= \frac{\partial U(t)}{\partial t} |\Psi_S(t)\rangle + U(t) \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_S(t)\rangle \\ &= \left[ \frac{\partial U(t)}{\partial t} U^{-1}(t) + U(t) \hat{H}_S \frac{i}{\hbar} U^{-1}(t) \right] \Phi(t) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Aus der Bedingung für die Zeitunabhängigkeit  $\frac{\partial}{\partial t} \Psi_H = 0$  der Wellenfunktionen im Heisenbergbild folgt daraus

$$\frac{\partial U(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} U(t) \hat{H}_S U^{-1}(t) U(t) = -\frac{i}{\hbar} U(t) \hat{H}_S \quad (2.7)$$

und nach Integration der Zeitvariablen

$$U(t) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S t \right\} \quad (2.8)$$

Der Erwartungswert eines Operators muss in beiden Darstellungen zum Zeitpunkt  $t = 0$  natürlich derselbe sein:

$$\langle \Psi_H | \hat{A}(t) | \Psi_H \rangle = \langle \Psi_S | \hat{A}(0) | \Psi_S \rangle \quad (2.9)$$

Durch Verwendung von (2.4) und (2.9) findet man

$$\hat{A}_H(t) = U^{-1}(t) \hat{A}_S(0) U(t) \quad (2.10)$$

und daraus durch Differentiation nach  $t$  (2.3).

Angemerkt sei, dass es ebenso möglich ist, die Form der unitären Transformation  $U$  allein aus der Heisenberg'sche Bewegungsgleichung zu erhalten, und zwar mit Hilfe einer Taylor-Reihenentwicklung von  $\hat{A}_H(t)$  um die Stelle  $t = 0$  [25].

Im stationären Fall sind die Funktionen  $\Psi$  Eigenfunktionen von  $\hat{H}$ ; dann lässt sich durch Separation der Variablen ein rein zeitabhängiger Phasenfaktor abspalten

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} Et \right\} \quad (2.11)$$

und man erhält nach Einsetzen in (2.5) für die verbleibende zeitunabhängige Wellenfunktion  $\psi(x)$  die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$(\hat{H} - E)\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.12)$$

Entsprechend der Dimension des zugehörigen Hilbertraumes  $\mathcal{H}$ , in welchem dieses Eigenwertproblem gestellt ist, also im allgemeinen unendlich, erhält man als Lösungen ein System von unendlich vielen  $\{\psi_n(\mathbf{r})\}$ , welche eine orthogonale Basis von  $\mathcal{H}$  aufspannen. In der Praxis ist man meist gezwungen, sich näherungsweise auf eine endlich-dimensionale Darstellung nach fixen Basisfunktionen (AO's, „Atomorbitale“) zu beschränken

$$\psi_i = \sum_j S_{ij} \phi_j, \quad (2.13)$$

mit

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (2.14)$$

so dass der Hamiltonoperator  $\mathbf{H}$  folgende Gestalt annimmt:

$$\mathbf{H} = \{H_{ij}\} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle \quad (2.15)$$

Zur numerischen Lösung ist dann gesucht eine unitäre Transformation  $\mathbf{S}$  der Basis,

$$\mathbf{S}^\dagger \mathbf{S} = \mathbf{1} \quad (2.16)$$

welche den Hamiltonoperator  $\mathbf{H}$  des Systems, in Diagonalgestalt überführt:

$$\mathbf{S}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{S} = \mathbf{E} \quad (2.17)$$

Die Eigenvektoren sind „Molekülorbitale“ (MO's), enthalten als Komponenten die jeweiligen MO-Koeffizienten, während die zugehörigen Eigenwerte als Orbitalenergien interpretiert werden.

### 2.1.1 Das Pauli-Prinzip

Bei der Analyse der Spektren von Atomen mit mehreren Elektronen unter Berücksichtigung des Spins, fand Pauli 1924, dass bestimmte Konfigurationen, in denen mehr als ein Elektron im selben Quantenzustand auftritt, niemals in der Natur vorzukommen scheinen [26]. Das daraus von ihm aufgestellte Postulat („Pauli-Verbot“ erwies sich in der Folgezeit äußerst hilfreich bei der Erklärung des Aufbaus des Periodensystems der chemischen Elemente.

In diesem Abschnitt soll aufgezeigt werden, wie dieses Prinzip mit der Symmetrie von quantenmechanischen Operatoren von Mehrelektronensystemen in Verbindung gebracht werden kann.

Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen müssen die quantenmechanischen Operatoren invariant unter Permutationen der elektronischen Koordinaten untereinander sein. Daraus folgt, dass sich der Zustandsvektor eines Mehrelektronensystems nur wie eine eindimensionale irreduzible Darstellung der symmetrischen Gruppe transformieren kann. Unter den Annahmen, dass das Kausalitätsprinzip erfüllt und die Energie des Systems positiv definit ist, kann formal bewiesen werden [24], dass Teilchen mit halbzahligem Spin die Fermi-Dirac-Statistik erfüllen und mittels *total antisymmetrischer* Wellenfunktionen beschrieben werden, während Teilchen mit ganzzahligem Spin der Bose-Einstein-Statistik gehorchen und durch *total symmetrische* Zustände repräsentiert werden.

Total antisymmetrische Zustandsvektoren für fermionische Vielteilchensysteme, die Elemente des Fockraumes sind, erhält man dann mit Hilfe des *Graßmann-Produktes* [27],

$$\mathbf{x} \wedge \mathbf{y} = N(\mathbf{x} \otimes \mathbf{y} - \mathbf{y} \otimes \mathbf{x}) \quad (2.18)$$

wobei der Normierungsfaktor in gebräuchlicher Konvention mit der Stufenzahl der beteiligten Faktoren verknüpft ist nach

$$N = \sqrt{\frac{m!n!}{(m+n)!}} \quad (2.19)$$

Schließlich geben wir noch die Definitionen für die Operatoren an, welche die Stufenzahl des Tensors verändern, bei gleichzeitiger Erhaltung der Normierung desselben:

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})(\mathbf{x}_1 \wedge \mathbf{x}_2 \wedge \cdots \wedge \mathbf{x}_N) = (\mathbf{x} \wedge \mathbf{x}_1 \wedge \cdots \wedge \mathbf{x}_N) \quad (2.20)$$

sowie des jeweiligen adjungierten Operators, welcher mittels der dualen Basisvektoren ausgedrückt werden kann:

$$\hat{\psi}(\mathbf{x})(\mathbf{x} \wedge \mathbf{x}_1 \wedge \cdots \wedge \mathbf{x}_N) = (\mathbf{x}_1 \wedge \cdots \wedge \mathbf{x}_N) \quad (2.21)$$

Diese sind nichts anderes als die in der Formulierung der zweiten Quantisierung auftretenden Feldoperatoren für die Erzeugung und Vernichtung eines Teilchens mit den Koordinaten  $\mathbf{x}$ ; dies soll im folgenden für eine Kurzschreibweise für ein Orts- und Spinkoordinatenpaar  $(\mathbf{r}\sigma)$  stehen. Im Fermionenfall erfüllen sie die Antikommutationsrelationen

$$[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{y})]_+ = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad (2.22)$$

und

$$[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x})^\dagger]_+ = [\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x})]_+ = 0 \quad (2.23)$$

Durch die Einführung des Vakuumzustandes  $|\rangle$  wird die Definition der Feldoperatoren konsistent mit

$$\langle | = |\rangle^\dagger, \langle | \rangle = 1 \quad (2.24)$$

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})|\rangle = |\mathbf{x}\rangle, \hat{\psi}(\mathbf{x})|\rangle = 0 \quad (2.25)$$

Der Ausdruck (2.20) enthält genau Aussage des Pauli-Prinzips, da

$$|\mathbf{x}_1\rangle|\mathbf{x}_1\rangle = -|\mathbf{x}_1\rangle|\mathbf{x}_1\rangle = 0 \quad (2.26)$$

## 2.2 Vielteilchentheorie

Da die Schrödingergleichung für ein äußeres Potential  $\hat{V} \sim \frac{1}{r}$  und mehrere Elektronen keine Lösung in geschlossener Form hat, ist man auf numerische Verfahren zur Ermittlung von Näherungslösungen angewiesen. Das älteste Schema, welches unter der Bezeichnung *Hartree-Fock-Verfahren* bekannt ist und die Grundlage für die wellenfunktionsbasierten quantenchemischen Methoden ist, beruht auf der Idee, das Vielteilchenproblem auf ein *effektives* Einteilchenproblem zurückzuführen, indem man die sogenannte *mean-field*-Näherung einführt, nach der jedes Elektron sich im gemittelten Feld aller anderen Elektronen bewegt.

Zwecks einfacheren Verständnisses der Charakteristiken dieses Verfahrens definieren wir zunächst die Dichtematrixoperatoren erster und zweiter Ordnung:

$$\hat{\gamma}(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}'_1) \equiv \hat{\gamma}_1^{1'} = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_1)\hat{\psi}(\mathbf{x}'_1) \quad (2.27)$$

und

$$\hat{\gamma}(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2|\mathbf{x}'_1\mathbf{x}'_2) \equiv \hat{\gamma}_{12}^{1'2'} = -\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_2)\hat{\psi}(\mathbf{x}'_1)\hat{\psi}(\mathbf{x}'_2), \quad (2.28)$$

wobei die Dichtematrizen selbst die Erwartungswerte dieser Operatoren bezüglich einer (Vielteilchen)wellenfunktion sind [28].

$$\gamma_\Psi(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}'_1) = \langle \Psi | \hat{\gamma}(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}'_1) | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.29)$$

Mit Hilfe der Antikommutatorrelationen findet man

$$\hat{\gamma}(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2|\mathbf{x}'_1\mathbf{x}'_2) = \hat{\gamma}(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}'_1)\hat{\gamma}(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}'_2) - \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}'_1)\hat{\gamma}(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}'_2) \quad (2.30)$$

Ist der Referenzzustand  $\Psi$  eine einzelne Slater-Determinante, folgt hieraus

$$\gamma(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2|\mathbf{x}'_1\mathbf{x}'_2) = \gamma(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}'_1)\gamma(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}'_2) - \gamma(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}'_1)\gamma(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}'_2) \quad (2.31)$$

Mit Hilfe der hier definierten Dichtematrizen lassen sich die Erwartungswerte von Ein- und Zweiteilchenoperatoren wie folgt schreiben [29]:

$$\langle \Omega_1 \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \Omega_1(\mathbf{x}_1) \gamma(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}'_1)|_{\mathbf{x}'_1 \rightarrow \mathbf{x}_1} \quad (2.32)$$

Bei multiplikativen Operatoren genügt die Kenntnis der Diagonalelemente

$$\gamma(\mathbf{x}_1) = \gamma(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}_1), \quad \gamma(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) = \gamma(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) \quad (2.33)$$

so dass für den Spezialfall des Coulombpotentials einfach geschrieben werden kann

$$\langle \Omega_{12} \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \Omega_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \gamma(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) \quad (2.34)$$



### 2.2.1 Wellenfunktionsbasierte ab-initio-Methoden

#### Hartree-Fock

Für Atome und Moleküle mit mehreren Elektronen lassen sich keine analytischen Lösungen der Schrödinger-Gleichung angeben. Der erste Versuch einer Vielteilchentheorie geht auf Hartree [30] zurück, der die Mehrelektronenwellenfunktion als einfaches Produkt von Einteilchenzuständen, sogenannten Orbitalen, angesetzt hat.

$$\Psi_{Hartree}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = \prod_{i=1}^N \chi_i(\mathbf{x}_i) \quad (2.35)$$

Diese Vorgehensweise missachtet jedoch, dass Elektronen ununterscheidbare Teilchen sind. Wie im vorherigen Abschnitt bereits ausgeführt, ergibt sich für ein Fermionensystem die korrekte Quantenstatistik mittels Beschreibung durch total antisymmetrische Zustandsvektoren(-tensoren). Diese erhält man durch Anwendung des Projektionsoperators auf die total antisymmetrische irreduzible Darstellung der Permutationsgruppe  $S_n$  der Teilchenkoordinaten [31]:

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_R \chi_R^{(antisym)} \hat{O}_R \quad (2.36)$$

Dieser Operator heißt „Antisymmetrisierer“ und ist idempotent

$$\hat{A}^2 = \hat{A} \quad (2.37)$$

Durch Anwendung dieses Operators auf die Hartree-Wellenfunktionen erhält man die sogenannten *Slaterdeterminanten*:

$$\Psi_{SD}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{1/2} \hat{A} \Psi_{Hartree}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.38)$$

Zusammen mit den oben definierten Dichtematrizen können die Hartree-Fock-Gleichungen geschrieben werden wie folgt [29]:

$$\Omega_1 \psi_k(\mathbf{x}_1) + \int d\mathbf{x}_2 \Omega_{12} \begin{vmatrix} \psi_k(\mathbf{x}_1) & \psi_k(\mathbf{x}_2) \\ \gamma_{SD}(\mathbf{x}'_2|\mathbf{x}_1) & \gamma_{SD}(\mathbf{x}'_2|\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} = \omega_k \psi_k(\mathbf{x}_1) \quad (2.39)$$

Das Verfahren besteht nun darin, nach Einführung einer Basissatzdarstellung der Orbitale mit Hilfe des Variationsprinzips durch unitäre Transformationen der Basisfunktionen einen Satz kanonischer Orbitale zu finden, welcher den Energieerwartungswert der aus diesen Einteilchenfunktionen konstruierten Slaterdeterminante minimiert. Dieses iterative Schema führt auf die Roothaan-Hartree-Fock-Gleichungen, die man versucht, selbstkonsistent mit Hilfe eines

*initial guess* der Dichtematrix  $\gamma$  zu lösen. Da der Fockoperator effektiv ein Eielektronenoperator ist, also die Zweiteilchendichtematrizen als einfaches antisymmetrisiertes Produkt von Einteilchendichtematrizen dargestellt werden, bedeutet dies physikalisch ein System formal nichtwechselwirkender, sich in einem effektiven Eielektronenpotential befindender Teilchen, in der sich jedes Elektron lediglich im gemittelten Feld aller anderen Elektronen bewegt; die Elektronenkorrelation bleibt mit Ausnahme des Fermi-Austausches unberücksichtigt. Daraus folgt im Zusammenhang mit der Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen, dass in der supermolekularen Hartree-Fock-Energie die Dispersion nicht enthalten ist und daher für beispielsweise reine van-der-Waals-Komplexe aus Edelgasatomen kein Minimum der Potentialfunktion erhalten wird [32].

### Post-Hartree-Fock

Die Berücksichtigung von Elektronenkorrelation ist also ganz besonders entscheidend für das Verstehen der intermolekularen chemischen Bindung. Diese Korrektur der Mean-Field-SCF Energie kann auf verschiedene Arten berechnet werden. Die ältesten und gebräuchlichsten Verfahren beruhen auf der Methode der Konfigurationswechselwirkung(CI), in der man die Gesamtwellenfunktion als Linearkombination der Grundzustands- sowie angeregter Determinanten(*configuration state functions*, CSF) ansetzt, und der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung(MP2)[33]. Das CI-Verfahren erfüllt jedoch mit Ausnahme von lediglich für kleine Systeme anwendbarer Full-CI, in der alle möglichen CSFs zur Beschreibung des Grundzustandes herangezogen werden, nicht die Bedingungen der Größenkonsistenz und -extensivität, was bedeutet, dass selbst in einem vollständigen Basissatz die Summe der Energien der Untersysteme ungleich der Energie des zusammengesetzten, nicht wechselwirkenden Systems ist. Dieses Problem tritt jedoch im Rahmen der Coupled-Cluster-Näherung nicht auf[33], so dass diese prinzipiell zur Beschreibung nichtkovaler Wechselwirkungen geeignet ist. Da dieses Verfahren im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen zur Validierung der Resultate der Störungstheorie regelmäßig Anwendung findet, soll auf dessen Grundlagen kurz eingegangen werden. Da die CC-Näherung[34] [35] von der Intention ein Näherungsschema für Full-CI ist, benötigt man eine Referenzwellenfunktion, welche eine einzelne Hartree-Fock-Slater Determinante sein kann, aber nicht notwendigerweise sein muss. Dann kann man einen Operator  $\hat{T}$  definieren, welcher zunächst einem CI-Anregungsoperator entspricht:

$$\hat{T} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \quad (2.40)$$

Die einzelnen Terme  $\hat{T}_n$  stellen hierbei n-fache Anregungsoperatoren dar; in 2. Quantisierung lauten sie mit den Amplituden  $t$  wie folgt:

$$\hat{T} = 1 + t_r^i a_r^\dagger a_i + t_{rs}^{ij} a_r^\dagger a_s^\dagger a_i a_j + \dots \quad (2.41)$$

Schließlich setzt man die Coupled-Cluster-Wellenfunktion an als

$$\Psi_{CC} = \exp(\hat{T})\Psi_0, \quad (2.42)$$

und geht damit in die Schrödinger-Gleichung ein,

$$(\hat{H} - E_{CC})\Psi_{CC} = 0 \quad (2.43)$$

gelangt man durch Projektion mit  $\langle 0|$ ,  $\langle \Phi_i^a|$ , usw. zu den sogenannten Coupled-Cluster-Gleichungen als nichtlineares Gleichungssystem für die Amplituden  $t_r^i$ ,  $t_{rs}^{ij}$  etc., welches iterativ gelöst werden muss.

Man erkennt, dass auch für die Wahl  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ , also CCSD (*Coupled-Cluster Singles Doubles*) Konfigurationen beliebigen Anregungsgrades einen Beitrag zur so erhaltenen Korrelationsenergie liefern, wenn auch nur mit Summen von Produkten der Amplituden  $t_r^i$  und  $t_{rs}^{ij}$ . Der Nachteil hierbei ist aber, dass auch mit heutigen verfügbaren Rechnern aufgrund der Skalierungseigenschaft von  $\mathcal{N}^7$  (wobei  $\mathcal{N}$  ein Maß für die Systemgröße ist) für CCSD(T), also CCSD mit störungstheoretischer Abschätzung des Beitrages aus Dreifachanregungen [36], nur relativ kleine Komplexe berechnet werden können.

Bei den hier beschriebenen supermolekularen Methoden ist das offensichtliche Problem, die Wechselwirkungsenergie als Differenz zweier oder mehr sehr großer Beträge, den Gesamtenergien der Monomere zu erhalten, was eine sehr genaue Behandlung der Korrelation sowie große Basissätze erforderlich macht. Außerdem bieten diese Methoden keinen Einblick in die genaue Zusammensetzung der Wechselwirkungsenergie als Summe von physikalisch anschaulichen Beiträgen wie Elektrostatik, statische Polarisierung und Dispersion.

### 2.2.2 Dichtefunktionalmethoden

Die Dichtefunktionalmethoden [37] beruhen auf der Idee, die Beschreibung eines Vielteilchensystems mit Hilfe von Wellenfunktionen durch eine solche mit Dichten zu ersetzen,

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' , \quad (2.44)$$

worin die Dirac'sche  $\delta$ -Funktion die Rolle eines Dichteoperators spielt, und die Gesamtenergie als Funktional der Dichte anzusetzen:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.45)$$

Die frühesten Formulierungen dieses Ansatzes sind die Thomas-Fermi- sowie die verbesserte Thomas-Fermi-Dirac-Theorie [37]. Erstere basiert auf dem Modell des nichtwechselwirkenden homogenen Elektronengases, für das analytische Ausdrücke für die kinetische

$$T[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (2.46)$$

und die Austauschenergie angegeben werden können.

$$E_X[\rho] = C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (2.47)$$

Jedoch hat sich schon bald darauf erwiesen, dass für andere Ladungsverteilungen, etwa von Atomen, der Term der kinetischen Energie nicht hinreichend genau modelliert werden konnte. So ergibt sich aus keinem dieser Modelle eine chemische Bindung[38].

Erst in den 60er Jahren gelang Hohenberg und Kohn der formale Beweis[39], dass die Grundzustandsenergie eines quantenmechanischen Vielteilchensystems in eindeutiger Weise durch seine Einteilchendichte bestimmt ist. Das Problem der oben vorgestellten Dichtefunktionalmodelle liegt hauptsächlich in dem Ausdruck für den Term der kinetischen Energie, der nur für Systeme mit langsam variierender Dichte eine gute Näherung darstellt. Diese Schwierigkeit überwand Kohn und Sham mit der Idee, diesen in einen exakt berechenbaren sowie in einen kleinen Korrekturterm aufzuspalten[40]. Die Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc} = E_x + E_c$  ist dann definiert als die Summe der Differenzen zwischen einerseits gesamter kinetischer Energie und andererseits mittels einer Hilfsslaterdeterminante berechneter, ferner der gesamten Elektronenwechselwirkungsenergie und der Coulombenergie:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.48)$$

Mit der Einteilchendichtematrix lässt sich  $T_S[\rho]$  als Erwartungswert des quantenmechanischen Operators der kinetischen Energie mit einer aus sogenannten Kohn-Sham-Orbitalen aufgebauten Slaterdeterminante nach

$$T_S[\rho] = \langle \Phi_{KS} | \hat{T} | \Phi_{KS} \rangle, \quad \hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i \quad (2.49)$$

berechnen.

Mit der damit verbundenen Einführung von Orbitalen wird die ursprüngliche Dichtefunktionaltheorie zu einer Mischform mit Wellenfunktionstheorie. Die Kohn-Sham-Gleichungen lauten somit

$$\left[ \hat{T} + v \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

mit dem effektiven Kohn-Sham-Potential

$$v = v_{ext} + v_{coul} + v_{xc} \quad (2.51)$$

wobei  $v_{ext}$  das sogenannte äußere Potential der Kerne ist,

$$v_{coul} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.52)$$

die Coulomb-Abstoßung der Elektronen beschreibt und  $v_{xc}$  das Austausch-Korrelationspotential ist, welches definiert ist als die Funktionalableitung der Austausch-Korrelationsenergie nach der Dichte  $\rho$ .

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.53)$$

Stellt man das Austauschkorrelationspotential als Funktional der Dichte dar, lassen sich die Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent lösen. Die Grundzustandsenergie erhält man durch Bestimmung der Dichte  $\rho$ , welche das Funktional  $E[\rho]$  stationär bezüglich eines Minimums macht:

$$E[\rho] = \min_{\rho} \left[ F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \quad (2.54)$$

Das Hohenberg-Kohn-Funktional  $F_{HK}$  ist hierbei definiert als[37]:

$$F_{HK} = E[v[\rho]] - \int d\mathbf{r} v[\rho]\rho \quad (2.55)$$

Bei Kenntnis des exakten funktionalen Zusammenhangs zwischen dem Austauschkorrelationspotential und der Dichte, wäre man prinzipiell in der Lage, exakte Grundzustandsdichten und -energien zu erhalten. Da dieser Zusammenhang jedoch unbekannt ist, verwendet man Dichtefunktionalmethoden, um Näherungslösungen für korrelierte Grundzustandsenergien zu erhalten, bei vergleichbarem rechnerischen Aufwand wie mit Hartree-Fock-SCF.

## 2.3 Störungsrechnung

Die diesem Verfahren zugrundeliegende Idee ist, Näherungslösungen für ein gestörtes klassisches oder quantenmechanisches System zu berechnen, dessen Hamiltonfunktion sich von der des entsprechenden, numerisch oder analytisch leicht zu behandelnden, ungestörten Systems nur geringfügig unterscheiden soll. Die im Rahmen der Störungsrechnung zu lösende Aufgabenstellung kann

man beschreiben als das Auffinden der Lösungsmenge des inhomogenen Gleichungssystems

$$(E - H_0)\Psi = f \quad (2.56)$$

wobei das zugehörige homogene Matrixeigenwertproblem

$$(E_0 - H_0)\Psi = 0 \quad (2.57)$$

als gelöst betrachtet werden soll.

Im Rahmen der Rayleigh-Schrödinger'schen Störungstheorie setzt man nun die Wellenfunktion

$$\Psi = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \varphi_k, \quad (2.58)$$

die Energie

$$E = E_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E^{(k)}, \quad (2.59)$$

sowie den Hamilton-Operator in der Form

$$H = H_0 + \lambda^1 V \quad (2.60)$$

mit  $\lambda$  als Störparameter, der letztlich zu Eins gesetzt wird, in die Schrödinger-Gleichung ein und erhält zunächst[41]:

$$(H_0 + V)(\varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2 + \dots) = (E_0 + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots)(\varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2 + \dots) \quad (2.61)$$

Gleichzeitig wählt man als Normierungsbedingung

$$\langle \varphi_0 | \Psi \rangle = 1 \quad (2.62)$$

Ordnen nach Potenzen in  $\lambda$  führt auf ein inhomogenes Gleichungssystem in rekursiver Form:

$$\begin{aligned} (E_0 - H_0)\varphi_0 &= 0 \\ (E_0 - H_0)\varphi_1 &= (V - E^{(1)})\varphi_0 \\ (E_0 - H_0)\varphi_2 &= (V - E^{(1)})\varphi_1 - E^{(2)}\varphi_0 \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.63)$$

Zu der von Bloch[42] gegebenen rekursiven Form der Schrödinger-Gleichung, aus der sich durch Sortieren nach Potenzen von  $\hat{V}$  ebenfalls die Gleichungen (2.63) herleiten lassen,

$$\psi_n = \varphi_0 + \hat{R}_0(\mathcal{E}_n - \hat{V})\psi_{n-1}, \quad \psi_0 = \varphi_0 \quad (2.64)$$

mit

$$\mathcal{E}_n = \langle \varphi_0 | \hat{V} | \psi_{n-1} \rangle \quad (2.65)$$

welche als Ausgangspunkt der Störungstheorie der intermolekularen Wechselwirkungen vielfach verwendet worden ist [43], gelangt man von (2.56) mit Hilfe der reduzierten Resolvente

$$R_0 = (E_0 - \hat{H}_0)^{-1} \hat{P}, \quad (2.66)$$

$$\hat{P} = \sum_{k \neq 0} |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| \quad (2.67)$$

welche den zu  $(E_0 - \hat{H}_0)$  inversen Operator im zu  $|\varphi_0\rangle$  orthogonal-komplementären Raum darstellt.

## 2.4 Varianten intermolekularer Störungstheorien

An dieser Stelle erhebt sich die Frage, unter welchen Voraussetzungen die im vorherigen Abschnitt eingeführten Reihenentwicklungen der störungstheoretischen Methoden konvergent sind und außerdem, ob man mit ihrer Hilfe physikalisch richtige Lösungen für den quantenmechanischen Zustandsvektor des wechselwirkenden Systems erhalten kann.

Betrachtet man ein System zweier Monomere A und B, ergibt sich mit intermolekularen elektrostatischen Potential  $\hat{V}$  als Störoperator und einem Störparameter  $\lambda$  der Hamiltonoperator zu

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0^A + \hat{H}_0^B + \lambda \hat{V} \quad (2.68)$$

wobei folgende Zerlegung des Hamiltonoperators nullter Ordnung als Summe der Hamiltonoperatoren der ungestörten Monomere

$$\hat{H}^{(0)} \equiv \hat{H}_A^0 + \hat{H}_B^0 \quad (2.69)$$

als natürlich erscheint.

Aus dieser Form für  $\hat{H}^{(0)}$  folgen indes unmittelbar Schwierigkeiten, die als *Symmetriedilemma der intermolekularen Störungstheorie* [44] [45] bezeichnet worden sind und hier kurz erläutert werden sollen.

Seien nämlich Darstellungen von  $\hat{H}_A^0$  und  $\hat{H}_B^0$  in vollständigen Sätzen von Basisfunktionen  $\{\varphi_0^A\}$  und  $\{\varphi_0^B\}$  bekannt, die sich wie die jeweiligen alternierenden (total antisymmetrischen) irreduziblen Darstellungen der Permutationsgruppen  $S_{N_a}$  und  $S_{N_b}$  transformieren, so gelten zwar die Vertauschungsrelationen

$$[\hat{H}_A^{(0)}, \hat{\mathcal{A}}_A]_- = [\hat{H}_B^{(0)}, \hat{\mathcal{A}}_B]_- = 0, \quad (2.70)$$

wo  $\hat{\mathcal{A}}_A$  und  $\hat{\mathcal{A}}_B$  die Projektionsoperatoren auf die entsprechenden irreduziblen Darstellungen sind und als *Antisymmetrisierungsoperatoren* bezeichnet werden [31].

Jedoch ist zu beachten, falls man die Zusammensetzung (2.69) wählt, dass nun im allgemeinen gilt:

$$[\hat{H}^{(0)}, \hat{\mathcal{A}}]_- \neq 0 \quad (2.71)$$

Der Produktraum  $\{\varphi_0^A\} \otimes \{\varphi_0^B\}$  enthält nun nämlich Funktionen, welche sich anders als die alternierende irreduzible Darstellung der Gruppe  $S_{(N_a+N_b)}$  des Dimers transformieren und daher mit dem Pauli-Prinzip nicht vereinbar, also unphysikalisch sind.

Es bieten sich mehrere Möglichkeiten an, diese Situation zu behandeln; denkbar ist, als Referenz-Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{EL}^{(0)} = \hat{\mathcal{A}} \hat{H}^{(0)} \hat{\mathcal{A}}^\dagger \quad (2.72)$$

zu verwenden. Dies entspricht der von Eisenschitz und London[11] vorgestellten, ursprünglichsten Variante der intermolekularen Störungstheorie, die später von Hirschfelder und van der Avoird [45] [46] wiederentdeckt wurde und daher als EL-HAV bezeichnet wird. Da in diesem Schema die korrekte Symmetrie der Störwellenfunktion gewährleistet ist, in nullter Ordnung also gilt

$$\varphi_0 = \hat{\mathcal{A}} \phi_0^A \phi_0^B \quad (2.73)$$

stellt diese zu den *symmetrischen Störungstheorien* gehörende Variante zwar eine unter theoretischen Gesichtspunkten insoweit „richtige“ Methode dar, dass die Störwellenfunktion gegen einen physikalischen Grundzustand konvergieren kann, obgleich die Konvergenz der Reihenentwicklungen aufgrund der Singularität des Coulombpotentials des elektrischen Feldes der Kerne auch in diesem Fall nicht garantiert ist. Ein entscheidender Nachteil der EL-HAV-Theorie aber ist, dass der oben genannte Hamiltonoperator nullter Ordnung ein anderes Energiespektrum hat als das der zusammengeführten ungestörten Monomere,



also ein schlechter Ausgangspunkt für eine Störungstheorie ist, bei der man sich aus praktischen Gründen auf die niedrigen Ordnungen beschränken muss. Da der Energieausdruck der zweiten Ordnung in dieser Theorie außerdem das falsche asymptotische Verhalten hat [47], kann der langreichweitige Teil des Potentials, der in vielen Anwendungen von Interesse ist, mit dieser Methode nicht korrekt beschrieben werden. Dieser Fehler kann nur durch Addition von Energietermen hoher Ordnungen korrigiert werden, so dass diese Art von Störungstheorien für größere Systeme schnell unpraktikabel wird [48]. Es wird anhand dieser Umstände deutlich, dass eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Störungstheorie, nämlich die „Kleinheit“ der Störung, nicht erfüllt ist, und zwar nicht nur aufgrund des Störpotentials, sondern auch durch die Symmetrieänderung selbst.

Ferner wäre es denkbar[49], mit Hilfe von unitären Transformationen einen hermiteschen Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} = U\hat{H}^{(0)}U^\dagger \quad (2.74)$$

zu konstruieren, der ein unverändertes Eigenwertspektrum hat und die Bedingung

$$[\hat{\mathcal{H}}^{(0)}, \hat{\mathcal{A}}]_- = 0 \quad (2.75)$$

erfüllt, jedoch bleiben diese Transformationen aufgrund der Entartung der Eigenwerte von  $\hat{\mathcal{A}}$  mathematisch nicht eindeutig bestimmt.

Aus alledem kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Vorstellung von einem Hamiltonoperator nullter Ordnung für das Gesamtsystem, der aus den getrennten Hamiltonoperatoren der ungestörten Monomere in eindeutiger Weise aufgebaut werden kann, aufgegeben werden muss.

Dennoch ist es möglich, intermolekulare Störungstheorien zu formulieren, die in einem gewissen Gültigkeitsbereich in der Lage sind, nützliche Einsichten in die Natur schwacher zwischenmolekularer Wechselwirkungen zu liefern.

### 2.4.1 Symmetrisierte Rayleigh-Schrödinger-Theorie

Die Verwendung einer speziellen Variante von SAPT(*Symmetry-Adapted Perturbation Theory*) im Rahmen dieser Arbeit, der *Symmetrized Rayleigh-Schrödinger Theory*(SRS), die auch die Bezeichnung *Symmetrized Polarization Approximation* (SYM-PA) trägt, bedarf aufgrund der im vorigen Abschnitt dargelegten Schwierigkeiten einer Rechtfertigung.

Wählt man im Sinne der als *Polarisation Approximation*, PA bekannten Näherung als Referenzwellenfunktion ein einfaches Produkt der Monomerwel-

lenfunktionen

$$\varphi_0 = \varphi_0^A \varphi_0^B, \quad (2.76)$$

so erhält man, wie frühzeitig bewiesen wurde[50] für das System  $\text{He}_2$  eine Störentwicklung, die gegen einen bosonischen Grundzustand konvergiert, bei dem das energetisch tiefste Orbital mit allen vier Elektronen besetzt ist. Für den Fall, dass ein wechselwirkender Partner mit mehr als zwei Elektronen auftritt, kann sogar allgemein die Divergenz der Polarisationsreihe gezeigt werden [44]. Das Symmetriedilemma führt demgegenüber zu keinen Schwierigkeiten, falls eine Entwicklung der Energien(und Wellenfunktionen) nach Potenzen von  $1/R$  als natürlichem Störparameter für den Grenzfall  $R \rightarrow \infty$  vorgenommen wird. Da in diesem Bereich Austausch- und Überlappungseffekte vernachlässigbar sind, d.h. rascher verschwinden als jede Potenz  $R^{-n}$ , erhält man dann eine semikonvergente Reihe, falls man das Störpotential  $\hat{V}$  in Form seiner Multipolentwicklung einsetzt [51] [52].

Der entscheidende Vorteil ist hierbei, dass der Energieausdruck  $E^{(2)}$  das korrekte asymptotische Verhalten aufweist, im Gegensatz zu Varianten der symmetrischen Störungstheorien. Bei mittleren Abständen im Bereich des Potentialminimums werden Austausch- und Überlappungseffekte wichtig, so dass man zur Korrektur dieses Fehlers der SRS die Energieausdrücke mit Hilfe von nachträglich antisymmetrisierten Störwellenfunktionen berechnet.

Ein allgemeines Schema für die Symmetrierzwingung ist von Jeziorski und Kołos[43] angegeben worden, welches auf der rekursiven Bloch-Gleichung beruht:

$$\psi_n = \varphi_0 + \hat{R}_0 \left\{ \langle \varphi_0 | \hat{V} \mathcal{G}' | \psi_{n-1} \rangle - \hat{V} \right\} \mathcal{F} \Psi^{n-1} \quad (2.77)$$

Für die Energieausdrücke soll gelten:

$$\mathcal{E}_n = \langle \varphi_0 | \hat{V} \mathcal{G} | \psi_{n-1} \rangle, \quad (2.78)$$

Die Definition

$$\mathcal{G}\Phi = \frac{\mathcal{A}\Phi}{\langle \varphi_0 | \mathcal{A} | \Phi \rangle}, \quad \Phi \text{ beliebig} \quad (2.79)$$

und die Wahl

$$\hat{\mathcal{G}}' = \hat{\mathcal{F}} = 1 \quad (2.80)$$

führen dann zur symmetrisierten Rayleigh-Schrödinger-Theorie.

Deren Energieausdrücke bis zur zweiten Ordnung lauten wie folgt:

$$E^{(1)} \equiv E_{el}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} = \frac{\langle \Phi_A^0 \Phi_B^0 | \hat{V} \hat{\mathcal{A}} | \Phi_A^0 \Phi_B^0 \rangle}{\langle \Phi_A^0 \Phi_B^0 | \hat{\mathcal{A}} | \Phi_A^0 \Phi_B^0 \rangle} \quad (2.81)$$

$$E_{IND}^{(2)} \equiv E_{ind}^{(2)} + E_{exch-ind}^{(2)} = \frac{\langle \Phi_A^0 \Phi_B^0 | (\hat{V} - E^{(1)}) \hat{\mathcal{A}} | \Psi_{ind}^{(1)} \rangle}{\langle \Phi_A^0 \Phi_B^0 | \hat{\mathcal{A}} | \Phi_A^0 \Phi_B^0 \rangle} \quad (2.82)$$

und

$$E_{DISP}^{(2)} \equiv E_{disp}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)} = \frac{\langle \Phi_A^0 \Phi_B^0 | (\hat{V} - E^{(1)}) \hat{\mathcal{A}} | \Psi_{disp}^{(1)} \rangle}{\langle \Phi_A^0 \Phi_B^0 | \hat{\mathcal{A}} | \Phi_A^0 \Phi_B^0 \rangle} \quad (2.83)$$

Mittels der spektralen Auflösung [53] für  $\hat{R}_0$  nehmen die Störwellenfunktionen für Induktion und Dispersion eine anschaulichere Gestalt an, die für Implementierungszwecke nützlich ist:

$$\Psi_{ind,A}^{(1)} = -\hat{R}_0^A (\hat{V} - E^{(1)}) \Phi^0 = -|\Phi_B^0\rangle \langle \Phi_B^0 | \sum_{a \neq 0} \frac{|\Phi_A^a\rangle \langle \Phi_A^a|}{E_a^A - E_0^A} (\hat{V} - E^{(1)}) |\Phi_A^0\rangle |\Phi_B^0\rangle \quad (2.84)$$

Für die Induktionswellenfunktion von Monomer B gilt hierbei ein entsprechender Ausdruck, den man durch geeignete Ersetzungen der Indices erhält.

In Hartree-Fock-Näherung reduziert sich dieser Ausdruck auf Summen von Einfachanregungen von Slaterdeterminanten  $|\varphi_a\rangle$ ,

$$\Psi_{ind,A}^{(1)} = \sum_{i,a} |\varphi_A^a\rangle |\varphi_B^0\rangle \mathcal{C}_a^i \quad (2.85)$$

Im sogenannten *uncoupled Hartree-Fock-Schema* haben die Koeffizienten  $\mathcal{C}_a^i$  dann die Form

$$\mathcal{C}_a^i = \frac{\langle \varphi_{0,A} | \hat{v}_B | \varphi_{i,A}^a \rangle}{E_{0,A} - E_{i,A}^a} = \frac{\langle \chi_i^A | \hat{v}_B | \chi_a^A \rangle}{\varepsilon_i^A - \varepsilon_a^A} \quad (2.86)$$

wobei  $\hat{v}_B$  das von Monomer B generierte Einelektronenpotential ist,

$$\langle \Phi_B^0 | \hat{v}_B | \Phi_B^0 \rangle = \sum_{n \in A} \hat{v}_B(\vec{r}_n), \quad (2.87)$$

während  $\chi_i^A$  und  $\chi_a^A$  besetzte bzw. virtuelle Orbitale des Monomers A bedeuten, mit den Orbitalenergien  $\varepsilon_i^A$  und  $\varepsilon_a^A$ .

Die Dispersionswellenfunktion hat die Form

$$\begin{aligned} \Psi_{disp}^{(1)} &= -\hat{R}_0^{AB}(\hat{V} - E^{(1)})\Phi^0 = \\ &= -\sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{|\Phi_{i,A}^a\rangle |\Phi_{j,B}^b\rangle \langle \Phi_{i,A}^a| \langle \Phi_{j,B}^b|}{(E_a^A - E_0^A) + (E_b^B - E_0^B)} (\hat{V} - E^{(1)})|\Phi_A^0\rangle |\Phi_B^0\rangle \end{aligned} \quad (2.88)$$

Analog wie im Falle der Induktionswellenfunktionen erhält man für Hartree-Fock-Slaterdeterminanten Summen von Produkten von jeweils Einfachanregungen an Monomer A und B:

$$\Psi_{disp}^{(1)} = \sum_{i,a} \sum_{j,b} |\varphi_{i,A}^a\rangle |\varphi_{j,B}^b\rangle t_{ab}^{ij} \quad (2.89)$$

Entsprechend den Anregungsamplituden für die Induktionswellenfunktion lauten die Amplituden  $t_{ab}^{ij}$  in *uncoupled Hartree-Fock*-Näherung

$$t_{ab}^{ij} = \frac{\langle \varphi_{0,A} \varphi_{0,B} | \hat{v} | \varphi_{i,A}^a \varphi_{j,B}^b \rangle}{(E_{0,A} - E_{i,A}^a) + (E_{0,B} - E_{j,B}^b)} = \frac{\langle \chi_i^A \chi_j^B | \hat{v} | \chi_a^A \chi_b^B \rangle}{\varepsilon_i^A - \varepsilon_a^A + \varepsilon_j^B - \varepsilon_b^B} \quad (2.90)$$

Durch eine weitere Umformung der obigen Ausdrücke für  $E_{ind}^{(2)}$  und  $E_{disp}^{(2)}$  ist es möglich, die Energiekorrekturen auf die reinen Monomereigenschaften zurückzuführen. Hierzu nutzt man aus, dass sich der Energienenner mittels einer von Casimir und Polder[54] verwendeten Integraltransformation faktorisieren lässt:

$$\frac{1}{a+b} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{ab}{(a^2 + \omega^2)(b^2 + \omega^2)} d\omega \quad (2.91)$$

Definiert man sodann den dynamischen Polarisationspropagator

$$\begin{aligned} \chi^A(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1' | i\omega) &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{a \neq 0} (E_a^A - E_0^A) \\ &\times \frac{P^A(0a|\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1) P^A(a0|\mathbf{r}_1'; \mathbf{r}_1') + P^A(0a|\mathbf{r}_1'; \mathbf{r}_1') P^A(a0|\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1)}{(E_a^A - E_0^A)^2 + \omega^2 - i\eta} \end{aligned} \quad (2.92)$$

mit der Übergangsdichtematrix [55]

$$P^A(0a|\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1') = \Phi_0^A(\mathbf{r}_1) \Phi_a^{A*}(\mathbf{r}_1') \quad (2.93)$$

lassen sich die Induktions- und Dispersionenergie in zweiter Ordnung Störungstheorie wie folgt darstellen. Zunächst benötigt man die Matrixelemente des Operators des elektrostatischen Potentials der Monomere X [56]:

$$(pq|U^X) = \int d\mathbf{r}_1 U^X(\mathbf{r}_1) p(\mathbf{r}_1) q^*(\mathbf{r}_1) \quad (2.94)$$

Der Ausdruck für die Induktionsenergie lautet dann, für andere Monomere ähnlich durch Ersetzung der Indices, mit den Lösungen für den statischen Grenzfall  $\chi^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1|0)$

$$E_{ind,A}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{pqrs}^B \chi_{pq,rs}^A(0)(pq|U^B)(rs|U^B), \quad (2.95)$$

und für die Dispersionsenergie

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{pqrs}^A \sum_{tuvw}^B (pq|tu)(rs|vw) \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \chi_{pq,rs}^A(i\omega) \chi_{tu,vw}^B(i\omega) d\omega. \quad (2.96)$$

Im folgenden Abschnitt soll darauf eingegangen werden, wie die linearen Responsefunktionen  $\chi_{pq,rs}^A(i\omega)$  und  $\chi_{pq,rs}^B(i\omega)$  berechnet werden können.

### 2.4.2 Response-Theorie

Eine weitere Verbesserung gegenüber dem UCHF-Schema bedeutet die Verwendung selbstkonsistent relaxierter Orbitale aufgrund der Störung durch das (dynamische) elektrische Feld des anderen Monomers. Hierzu setzt man in der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \right\} \Phi(t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) \quad (2.97)$$

als oszillierenden Störterm ein

$$\hat{V}(t) = \frac{1}{2} \left\{ \hat{F} \exp(-i\omega t) + \hat{F}^\dagger \exp(i\omega t) \right\} \quad (2.98)$$

und sucht die Variationsaufgabe zu lösen mit dem Ansatz für die Wellenfunktion

$$\Phi(t) = \Phi_0 + \sum_{i,a} C_i^a(t) \Phi_i^a \quad (2.99)$$

wobei die Lösung für die Koeffizienten die Form habe:

$$C_i^a = X_i^a \exp(-i\omega t) + (Y_i^a)^* \exp(i\omega t) \quad (2.100)$$

Man ist zunächst an den sogenannten „frei oszillierenden“ Lösungen interessiert, die für bestimmte Frequenzen  $\omega$  existieren, an denen die Störung  $\hat{V}(t)$

verschwindet [57]. Die zugehörigen Vektoren  $X$  und  $Y$  erhält man im Rahmen der *closed-shell* TDHF-Theorie [58] als Lösung des Gleichungssystems

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = -\omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (2.101)$$

mit

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\varepsilon_i - \delta_{ab}\varepsilon_a + 2(ia|jb) - (ij|ab) \quad (2.102)$$

und

$$B_{ia,jb} = 2(ia|jb) - (ib|ja) \quad (2.103)$$

Bei Verwendung von reellwertigen Orbitalen kann die Dimension der auftretenden Matrizen um einen Faktor  $\frac{1}{2}$  vermindert werden, und (2.85) wird überführt in das nicht-hermitesche Problem

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) = \omega^2(\mathbf{X} + \mathbf{Y}), \quad (2.104)$$

welches wiederum für den Fall, dass  $(\mathbf{A} - \mathbf{B})$  positiv definit und damit invertierbar ist, als hermitesches Eigenwertproblem geschrieben werden kann:

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2}(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2}(\mathbf{X} + \mathbf{Y})' = \omega^2(\mathbf{X} + \mathbf{Y})', \quad (2.105)$$

mit

$$(\mathbf{X} + \mathbf{Y})' = (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2}(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) \quad (2.106)$$

Aus der Lösung  $U = X+Y$  kann dann der dynamische Polarisationspropagator

$$\chi_{ia,jb}(i\omega) = 2 \sum_p \frac{2\omega_p}{\omega^2 + \omega_p^2} U_{p,ia} U_{p,jb} \quad (2.107)$$

konstruiert werden, wo  $\omega_p$  die Eigenwerte von (2.101) sind. Die Lösungen für  $\omega \rightarrow 0$  entsprechen dem statischen Grenzfall und können zur Konstruktion der CPHF- oder CPKS-Koeffizienten verwendet werden. Mit den Komponenten  $F_{jb}$  des Störoperators (2.81) erhält man [58]

$$C_{ia} = \frac{1}{4} \sum_{jb} \chi_{ia,jb}(0) F_{jb} \quad (2.108)$$

Im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) steht ein analoger, in Einzelheiten aber verschiedener Formalismus zur Berechnung der Polarisationspropagatoren zur Verfügung [59].

Die Bestimmungsgleichungen für die CPKS-Koeffizienten lauten dann:

$$\sum_{i'} \sum_{a'} M_{ia,i'a'} C_{i'}^{a'} = B_{ia}^v \quad (2.109)$$

mit den Matrixelementen  $B_{ia}^v$  des Eielektronenpotentials des jeweils anderen Monomers,

$$B_{ia}^v = B_{ia} + 2 \sum_j (ia|jj) = (i|v^B|a) + 2 \sum_j (ia|jj) \quad (2.110)$$

und der Responsefunktion

$$M_{ia,i'a'} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ia,i'a'} + x \{4(ia|i'a') - (ia'|i'a) - (ii'|aa')\} + (1-x)4(ia|f_{xc}^A|i'a') \quad (2.111)$$

Der Austauschkorrelationskernel ist hierbei definiert als die Funktionalableitung  $f_{xc}^A = \delta v_{xc}^A / \delta \rho$ ,  $\varepsilon_i$  und  $\varepsilon_a$  bedeuten die Energien der besetzten bzw. virtuellen Orbitale und  $x$  ist ein Mischungsfaktor für exakten Austausch im Falle der Verwendung von Hybridkernen.

Die Amplituden  $t_{ab}^{ij}$  erhält man gemäß

$$t_{ab}^{ij} = -\frac{1}{8\pi} \sum_{i'} \sum_{a'} \sum_{j'} \sum_{b'} (i'a'|j'b') \int_0^\infty d\omega \chi_{ia,i'a'}^A(i\omega) \chi_{jb,j'b'}^B(i\omega) \quad (2.112)$$

### 2.4.3 Intramonomere Korrelation

Grundsätzlich lassen sich van-der-Waals-Wechselwirkungen im Rahmen der Störungstheorie auch auf Basis einer Hartree-Fock-Slater-Determinante als unkorreliertem Referenzzustand beschreiben [60].

Um Resultate von einer Güte zu erzielen, die mit derjenigen von korrelierten supermolekularen Methoden vergleichbar ist, muss aber dementsprechend mit korrelierten Grundzustandsdichtematrizen in die Störungstheorie eingegangen werden. Der Zugang von der ab-initio-Theorie her führt zu *many-body symmetry-adapted perturbation theory* (MB-SAPT) [61]. Der Referenzzustand wird hier in Form einer CI-Wellenfunktion angesetzt oder ergibt sich aus einer Møller-Plesset-artigen Störentwicklung. In neuerer Zeit ist auch eine Methode entwickelt worden, die es ermöglicht, Dichtematrizen aus Coupled-Cluster-Wellenfunktionen zu verwenden [62]. Die damit erzielbare Genauigkeit bei der Berechnung von Wechselwirkungspotentialen ist mit derjenigen

der supermolekularen CCSD(T)-Methode zwar vergleichbar, jedoch erlaubt das Skalierungsverhalten von  $\mathcal{N}^7$  wiederum nur Untersuchungen an verhältnismäßig kleinen Systemen. Im Sinne einer Minimierung des Rechenaufwandes ist man daher bestrebt, möglichst eine Eindeterminantenwellenfunktion als Beschreibung des Grundzustandes zu verwenden. In Frage käme ein Ansatz mit Brueckner-Orbitalen [63], der sich als zur Berechnung der Beiträge in erster Ordnung als geeignet erwiesen hat. Jedoch steht im Rahmen dieser Behandlung zur Zeit keine Methode zur Berechnung der Response-Eigenschaften zur Verfügung, womit die Energiekorrekturen höherer Ordnung hiermit unzugänglich bleiben. Als Alternative bietet sich die Kombination der Störungstheorie mit der Kohn-Sham-Dichtfunktionaltheorie an, die als DFT-SAPT [57] oder SAPT(DFT) [64] bezeichnet wird. Es konnte gezeigt werden [65], daß DFT-SAPT bei Kenntnis des exakten Austausch-Korrelationsfunktionals sowie Response-Kernels in der Lage ist, die Beiträge  $E_{el}^{(1)}, E_{ind}^{(2)}$  und  $E_{disp}^{(2)}$  prinzipiell exakt zu liefern, allerdings nicht die dazugehörigen Austauschkorrekturen  $E_{exch}^{(1)}, E_{exch-ind}^{(2)}$  und  $E_{exch-disp}^{(2)}$ , so daß DFT-SAPT lediglich als Näherung angesehen werden kann. Trotzdem hat sich gezeigt, dass die Fehler in diesen Beiträgen im Vergleich zu denjenigen, die mittels ab-initio-Dichtematrizen berechnet verhältnismäßig klein sind und im Bereich von 1 % für  $E_{exch}^{(1)}$  liegen und bei 5 - 10 % für  $E_{exch-ind}^{(2)}$  und  $E_{exch-disp}^{(2)}$ , was kein ernsthaftes Problem darstellt, da diese Korrekturen in der Regel absolut nur einen kleinen Beitrag zur Gesamtenergie liefern [66] [67].

Interessanter ist die Frage, inwieweit man auch mit den in der Praxis zur Verfügung stehenden, genäherten Dichtefunktionalen van-der-Waals-Kräfte erfassen kann. An diesem Punkt ergeben sich mit allen in quantenchemischen Rechnungen gängigen lokalen xc-Funktionalen wie LDA oder den darauf aufbauenden GGAs und meta-GGAs Probleme bei der Beschreibung langreichweiter Korrelationseffekte. Die daraus errechneten xc-Potentiale fallen dann nämlich exponentiell ab, während aus der wellenfunktionsbasierten Theorie bekannt ist [68], dass die korrekte Asymptotik  $\sim -\frac{1}{r}$  ist. Wie am Beispiel der *local density approximation* erläutert, hat dies zur Folge, dass die berechneten Ionisierungsenergien zu niedrig sind und die virtuellen Zustände schlecht repräsentiert sind [69].

Die Konsequenz ist einerseits, dass die Polarisierbarkeiten überschätzt werden, andererseits, dass der langreichweitige Teil der Elektronendichte nicht richtig erfasst wird. Zur Behebung dieses Problems ist vorgeschlagen worden, xc-Potentiale mit dem korrekten asymptotischen Verhalten aus ab-initio-Dichten iterativ zu berechnen [69], was zu den sogenannten ZMP(Zhao-Morrison-Parr)-xc-Potentialen führt [70] [71]. Für den Spezialfall des Heliums ist es sogar möglich, das Kohn-Sham-Potential analytisch aus Grundzustandsdich-



ten zu berechnen [72], die mit Hilfe von Hylleraas-CI-Wellenfunktionen [73] gewonnen werden. Auf diese Weise erhält man bei Mitnahme einer genügend großen Anzahl von Termen ein quasi exaktes xc-Potential, von dem im folgenden Gebrauch gemacht wird.

Für Moleküle wird diese Vorgehensweise offenbar unpraktikabel; es zeigt sich indes, daß xc-Potentiale, die sich aus gängigen Funktionalen herleiten, im langreichweitigen Bereich nachträglich korrigiert werden können. Ausgangspunkt ist hierbei die Erkenntnis, daß zur Beschreibung der van-der-Waals-Kräfte die Kenntnis der Polarisierbarkeiten und damit das Energiespektrum der virtuellen Zustände notwendig ist. Mit herkömmlichen LDA- und GGA-Funktionalen erhält man allerdings zu niedrige LUMO-Energien und damit eine Überschätzung der Polarisierbarkeiten. Mittels einer geeigneten, durch die Differenz  $\epsilon_N - I_p$  parametrisierten Interpolationsfunktion, können ohne nennenswerte Störung der Energien der besetzten Orbitale Potentiale mit dem gewünschten asymptotischen  $\frac{1}{r}$ -Verhalten modelliert und damit die Korrektur der Energien der virtuellen Orbitale erreicht werden [74]. Darüber hinaus ist entscheidend, dass die damit erhaltenen besetzten Orbitale nun auch das korrekte asymptotische Verhalten zeigen, was für die Berechnung der Beiträge erster Ordnung von größter Wichtigkeit ist. Besonders bewährt hat sich im Bereich der intermolekularen Wechselwirkungen das auf diese Weise korrigierte PBE0-xc-Potential in Verbindung mit SAPT. Es konnte gezeigt werden [75], dass mit dieser Methode Energien für dispersionsdominierte, durch  $\pi - \pi$ -Stapelwechselwirkung gebundene Systeme, in guter Übereinstimmung mit supermolekularen Methoden erhalten werden. In Kombination mit der *density-fitting*-Näherung [76] werden durch die günstigen Skalierungseigenschaften von  $\mathcal{N}^5$  Systeme handhabbar, die bisher mit keiner anderen quantenchemischen Methode vergleichbarer Genauigkeit zugänglich sind [77].

#### 2.4.4 Abschätzung der Induktionsbeiträge höherer Ordnung

In der reinen Form, wie bis jetzt vorgestellt, ist die Störungstheorie noch nicht in der Lage, Wechselwirkungsenergien zu liefern, die von vergleichbarer Genauigkeit sind, wie die mittels korrelierter supermolekularer Methoden erhaltenen. Dies liegt unter anderem daran, dass die Induktionsbeiträge höherer Ordnung noch nicht enthalten sind. Eine Möglichkeit, diese abzuschätzen, beruht auf der sogenannten Pauli-Blockade(PB)-Methode [78]. Die supermolekulare Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie kann nämlich erhalten werden durch separates Lösen der SCF-Gleichungen für die beteiligten Monomere mit dem elektrostatischen Potential und dem Austauschpotential des jeweils anderen Mono-

mers als Störterm unter der Nebenbedingung, dass die besetzten Orbitale der Monomere untereinander orthogonal bleiben müssen. Übertragen auf Dichtefunktionalmethoden, lassen sich dadurch korrelationskorrigierte, dispersionsfreie Wechselwirkungsenergien berechnen [79].

Einfacher und in den meisten bisher veröffentlichten Arbeiten verwendet, ist die Abschätzung der höheren Induktionsbeiträge auf Hartree-Fock-Niveau. Die Gesamtwechselwirkungsenergie wird damit zu

$$E_{int} = E_{el}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} + E_{ind}^{(2)} + E_{exch-ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)} + \delta(HF) \quad (2.113)$$

wo

$$\delta(HF) = E_{int}(HF) - E_{el}^{(1)} - E_{exch}^{(1)} - E_{ind}^{(2)} - E_{ind-exch}^{(2)} \quad (2.114)$$

Die intermolekulare Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie setzt sich zusammen wie folgt:

$$E_{int}(HF) = E_{AB}(HF) - E_A(HF) - E_B(HF) \quad (2.115)$$

Da alle diese Energieerwartungswerte in der Praxis nur mit genäherten Wellenfunktionen berechnet werden können, enthält  $E_{int}(HF)$  und damit  $\delta(HF)$  den sogenannten Landshoff-Term, welcher von nullter Ordnung im Störpotential ist [80]. Für Hartree-Fock-Wellenfunktionen ist dieser gegeben als Differenz der Heitler-London-Wechselwirkungsenergie

$$E_{HL} = \frac{\langle \psi_A^0 \psi_B^0 | \hat{H} \hat{\mathcal{A}} | \psi_A^0 \psi_B^0 \rangle}{\langle \psi_A^0 \psi_B^0 | \hat{\mathcal{A}} | \psi_A^0 \psi_B^0 \rangle} - E_A - E_B \quad (2.116)$$

und der Austauschenergie erster Ordnung:

$$\Delta^0 = E_{HL} - E_{exch}^{(1)} \quad (2.117)$$

Unter anderem dieser unphysikalische Beitrag wird bisweilen als Einwand gegen die  $\delta(HF)$ -Korrektur gebracht; die Größenordnung wurde für einige Komplexe bestimmt und liegt für  $\text{Ne}_2$  am Minimumsabstand bei etwa 10 % der Austauschenergie [56]. Wegen der  $S^4$ -Abhängigkeit sollte daher in Betracht gezogen werden, den Fehler durch den Landshoff-Term im stark repulsiven Bereich des intermolekularen Potentials zu korrigieren.

### 2.4.5 Basissatz-Superpositions-Fehler

Ein sehr wichtiger Vorzug der störungstheoretischen Ansätze gegenüber der supermolekularen Methode liegt in der Abwesenheit von Basissatz-Superpositions-

Fehlern(BSSE) [81] wenigstens nullter Ordnung<sup>1</sup>, da in diesem direkten Zugang die Hamiltonoperatoren der Monomere nicht auftreten und mit monomerzentrierten Basissätzen gearbeitet werden kann. BSSEs sind Artefakte, die aufgrund der notgedrungenen Verwendung von endlichen Basissätzen zustande kommen. Offensichtlich besitzt der für das Supersystem verwendete Basissatz  $\{\chi_A\} \cup \{\chi_B\}$  eine höhere Flexibilität als die Monomerbasissätze für sich genommen. Obwohl eigentlich eine Verbesserung, ist die dadurch erhaltene Gesamtenergie für das Dimersystem im Vergleich zum dissoziierten System paradoxerweise „zu tief“, was insgesamt zu negative Wechselwirkungsenergien ergibt. Wie sich gezeigt hat, wären ohne Korrektur dieses Fehlers die supermolekularen Methoden für interessierende Problemstellungen auch mit heutigen, numerisch bewältigbaren Basissatzgrößen praktisch unbrauchbar.

Da auf die höheren Induktionsbeiträge nicht verzichtet werden kann, diese rein störungstheoretisch aber nur schwer zugänglich sind, muss bei der Verwendung der  $\delta(\text{HF})$ -Abschätzung der hierbei zwangsläufig auftretende BSSE korrigiert werden. Bewährt hat sich in diesem Zusammenhang die von Boys und Bernardi vorgeschlagene FCP(*function counterpoise*)-Korrektur [82]. Zwar nicht in mathematischer Strenge, aber durch Vergleichsrechnungen konnte gezeigt werden [81], dass das Artefakt des BSSE durch dieses Schema zuverlässig beseitigt werden kann. Für das Beispiel  $\text{He}_2$  wurde gefunden, dass die counterpoise-korrigierte supermolekulare CEPA-1 Wechselwirkungsenergie bis auf 0,4 K mit dem BSSE-freien störungstheoretischen Beitrag  $E^{(1)}$  plus der Møller-Plesset Dispersionsenergie übereinstimmt. Die Übereinstimmung erreicht numerische Genauigkeit, falls nur  $E^{(1)}$  und die supermolekulare Wechselwirkungsenergie mit intraatomarer Korrelation auf CEPA-1-Niveau verglichen wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Boys-Bernardi-Counterpoise-Korrektur derart verwendet, dass alle Fragmentsysteme im Basissatz des vollständigen Supermoleküls berechnet werden.

---

<sup>1</sup>Als Beispiel führt bei dimerzentrierten Basissätzen die Anwesenheit des „Geisterbasissatzes“ bei eigentlich sphärischen Edelgasatomen zu einer unsymmetrischen Ladungsverteilung und damit auch ohne Wechselwirkung mit einer Ladungsverteilung zu einem Dipolmoment!

# Kapitel 3

## Methode

### 3.1 Matrixelemente für die Austausch-Störungstheorie 2. Ordnung

Der Raum der Orbitale des Gesamtsystems ist, ähnlich wie bei der Beschreibung der chemischen Bindung durch die Valence-Bond-Methode, zusammengesetzt aus den Teilräumen der Lösungen der Monomere, die zueinander nicht orthogonal sind. Im einfachsten Fall, in dem der Referenzzustand durch eine einzelne Slaterdeterminante beschrieben wird, sind bei der Auswertung der Ein- und Zweielektronen-Matrixelemente die bekannten Slater-Condon-Regeln [33] derart abzuändern, dass jeder Term mit einem geeigneten Kofaktor der Überlappungsmatrix zu multiplizieren ist. Diese Kofaktoren sind leicht zugänglich, indem die bekannte Jacobi-Relation, der Zusammenhang zwischen Unterdeterminanten(Kofaktoren) und den Elementen der inversen Matrix, ausgenutzt wird;

$$A^{-1} = \frac{1}{\det A} \text{adj}A . \quad (3.1)$$

Der nichtapproximierte Energiebeitrag in erster Ordnung  $E_{exch}^{(1)}$ , kann auf diese Weise im Rahmen eines Eindeterminantenansatzes ohne Schwierigkeiten erhalten werden [83]. Diese Technik entspricht in gewisser Weise einer symmetrischen Orthogonalisierung des Produktraumes der besetzten Orbitale  $\{\chi_a\} \otimes \{\chi_b\}$  [84]. Im Rahmen der MB-SAPT-Methode bei Verwendung von korrelierten Referenzwellenfunktionen ist dies nicht möglich, aber mittels biorthogonalisierter besetzter und virtueller Orbitale kann die Austauschenergie erster Ordnung näherungsweise berechnet werden [85].

Prinzipiell kann man mit dieser Vorgehensweise auch im Falle der Energieausdrücke in höherer Ordnung zum Ziel gelangen, hier muss demnach für jedes

Glied der *sum-over-states*-Ausdrücke eine Invertierung der sich ergebenden Anregungsüberlappungsmatrix vorgenommen werden. Neben der sehr ungünstigen Skalierungseigenschaft eines solchen Algorithmus, eine Invertierung einer  $N \times N$ -Matrix schlägt mit einem Faktor  $\approx N^3$  zu Buche (Strassen-Algorithmus [86]:  $N^{\log_2 7}$ ), können zusätzlich Schwierigkeiten auftreten, falls in einem Basisatz gerechnet wird, der lineare Abhängigkeiten aufweist, also etwa bestimmte besetzte Orbitale eines Monomers durch eine Linearkombination von beliebigen Orbitalen des anderen Monomers dargestellt werden können. Dann besteht die Möglichkeit, dass einige dieser Anregungsüberlappungsmatrizen singularär oder fast singularär sind, wodurch die Stabilität des Algorithmus nicht mehr gewährleistet ist. Bisherige Implementierungen von SAPT machten daher von der als  $S^2$ - oder auch *single exchange approximation*, *SEA* bekannten Näherung Gebrauch, die von der Annahme ausgeht, dass für die intermolekularen Überlappungsintegrale  $S_{ij}$  für die meistens vorkommenden und interessierenden Fälle, also für Monomerabstände im Bereich des Minimums des intermolekularen Potentials, hinreichend klein sind. Dann kann der Antisymmetrisierungsoperator in den Energieausdrücken ersetzt werden durch einen Permutationsoperator, der lediglich einfache Vertauschungen von Elektronenkoordinaten einschließt. Man setzt also

$$\hat{\mathcal{A}} = 1 + \hat{\mathcal{P}} \quad (3.2)$$

mit

$$\hat{\mathcal{P}} = - \sum_{i < j} P_{ij} . \quad (3.3)$$

Einsetzen in (2.66) und (2.67) und Verwendung der Taylor-Reihenentwicklung für

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots \quad (3.4)$$

führt nach Weglassen aller Terme von höherer als quadratischer Ordnung in den Überlappungsintegralen zu den  $S^2$ -Ausdrücken der Austauschkorrekturen; sie haben die Form:

$$E^{(2)} = \langle \phi_A^0 \phi_B^0 | (\hat{V} - \langle \hat{V} \rangle) (\hat{\mathcal{P}}_1 - \langle \hat{\mathcal{P}}_1 \rangle) | \psi^{(1)} \rangle . \quad (3.5)$$

Nach diesem Konzept lassen sich durch Mitnahme von Permutationsoperatoren für mehrfachen Elektronenaustausch Formeln für diese Energiebeiträge herleiten, welche über die  $S^2$ - Näherung hinausgehen; offenbar werden diese aber sehr rasch äußerst unhandlich. Es ist aber vor allem im Hinblick auf Implementierungen von SAPT für Dreikörperbeiträge unumgänglich, wenigstens die  $S^3$ -Terme zu berücksichtigen.

Die bereits angesprochene Problematik der Invertierung von Anregungsüberlappungsmatrizen lässt sich umgehen, indem man solange den Laplaceschen Entwicklungssatz auf Kofaktoren mit virtuelle Orbitale enthaltenden Matrixelementen anwendet, bis nur noch Minoren der Grundzustandsüberlappungsmatrix übrigbleiben. Eine solche Strategie, die benötigten Kofaktoren *on the fly* zu berechnen, wurde im Rahmen dieser Arbeit in einer Testimplementierung angewendet und führt zu einem stabilen Algorithmus; um eine für größere Systeme verwendbare Methode zu erhalten, kommt es aber darauf an, die explizite Berechnung der Kofaktoren möglichst ganz zu vermeiden. An diesem Punkt knüpft diese Arbeit an bereits früher verfolgte Ideen an [87] [88] [89], einerseits durch Kombination von Laplace'schem Entwicklungssatz und Jacobi-Theorem modifizierte Slater-Condon-Regeln zu erhalten, andererseits eine Transformation des ursprünglichen MO-Basissatzes auf ein neue, biorthogonale Basis vorzunehmen, welche speziell der Problemstellung in symmetrisierter Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie angepasst ist.

### 3.1.1 Herleitung der Ausdrücke für die Austauschenergie ohne Potenzreihenentwicklungen nach Überlappungsintegralen

Der elektrostatische Potential für ein Monomer X, welches als Störpotential fungiert, ist formal ein Einelektronenoperator und lautet allgemein

$$\hat{V}^X(i) = - \sum_{\gamma \in X} \frac{Z_\gamma}{|r_i - R_\gamma|} + \sum_{j \in X} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (3.6)$$

Die im folgenden benötigten Einelektronenintegrale, zunächst nur für ein Aggregat aus zwei Monomeren, sind in Kurzschreibweise:

$$A_{jr} = \langle \chi_j | v^A | \chi_r \rangle, \quad B_{ir} = \langle \chi_i | v^B | \chi_r \rangle \quad (3.7)$$

mit den Operatoren der elektrostatischen Kernanziehung

$$v^X = - \frac{Z_\gamma}{|r - R_\gamma|}, \gamma \in X \quad (3.8)$$

sowie die antisymmetrisierten Zweielektronenintegrale

$$\langle \chi_i \chi_j | | \chi_r \chi_s \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_r \chi_s \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_s \chi_r \rangle. \quad (3.9)$$

Hierbei soll vereinbart werden, dass  $i$  ein Index für ein besetztes Spinorbital an Monomer A ist,  $j$  ein ebensolches an Monomer B.  $r$  und  $s$  stellen Indices für

allgemeine besetzte Spinorbitale dar. Da die Sätze  $\{\chi^A\}$  und  $\{\chi^B\}$  zueinander nicht orthogonal sind, benötigen wir noch die Überlappungsmatrixelemente

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle, \quad (3.10)$$

welche die Außerdiagonalblöcke der Matrix

$$\underline{\underline{\mathbf{S}}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{\mathbf{1}}} & \underline{\underline{\mathbf{S}}}_{AB} \\ \underline{\underline{\mathbf{S}}}_{AB}^\dagger & \underline{\underline{\mathbf{1}}} \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

aufbauen.

### Austauschinduktionsenergie $\mathbf{E}_{\text{exch-ind}}^{(2)}$

Man notiere zunächst den von Jeziorski, Bulski und Piela erhaltenen Ausdruck für die vollständige Störenergie erster Ordnung:

$$\begin{aligned} E^{(1)} = \frac{\langle \Phi_A^0 \Phi_B^0 | \hat{V} \hat{\mathcal{A}} | \Phi_A^0 \Phi_B^0 \rangle}{\langle \Phi_A^0 \Phi_B^0 | \hat{\mathcal{A}} | \Phi_A^0 \Phi_B^0 \rangle} = \frac{1}{\mathcal{S}} \left\{ \mathbf{W}_{AB} + \sum_{j \in B} \sum_r A_{jr} \mathcal{S}^{jr} \right. \\ \left. + \sum_{i \in A} \sum_r B_{ir} \mathcal{S}^{jr} + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \sum_r \sum_s \langle \chi_i \chi_j | | \chi_r \chi_s \rangle \mathcal{S}^{ij,rs} \right\} \quad (3.12) \end{aligned}$$

Hierbei bedeutet

$$\mathcal{S} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} \Psi^{(0)} \rangle = \mathbf{det} \underline{\underline{\mathbf{S}}} \quad (3.13)$$

das Normierungsintegral und  $\mathcal{S}^{ir}$  usw. die Determinanten der Matrizen, die aus  $\underline{\underline{\mathbf{S}}}$  durch Streichen der jeweiligen Zeilen und Spalten hervorgehen, also Kofaktoren von  $\mathcal{S}$  sind.  $\mathbf{W}_{AB}$  bedeutet die elektrostatische Kern-Kern-Abstoßung.

Um die Herleitung möglichst übersichtlich zu halten, betrachten wir zunächst nur den Induktionsbeitrag eines Monomers; gemäß Gln. (2.82 und 2.85) ist

$$E_{IND}^{(2)}(A \leftarrow B) = E_{ind}^{(2)} + E_{exch-ind}^{(2)} = \mathcal{C}_a^i \Omega_{ia} \quad (3.14)$$

mit

$$\Omega_{ia} = \frac{\langle \Psi^{(0)} | (\hat{V}^{AB} - E^{(1)}) \hat{\mathcal{A}} | \Phi_{i \rightarrow a}^A \Phi_0^B \rangle}{\langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} \Psi^{(0)} \rangle}. \quad (3.15)$$

Einsetzen von  $E^{(1)}$  in den Ausdruck für  $E_{IND}^{(2)}$  ergibt zunächst

$$\begin{aligned}
\Omega_{ia} = \frac{1}{\mathcal{S}} & \left\{ -\mathcal{S}_{ia} \left[ \mathbf{W}_{AB} + \sum_j \sum_{r \neq i} A_{jr} \mathcal{S}^{jr} + \sum_{i'} \sum_{r \neq i} B_{i'r} \mathcal{S}^{i'r} \right. \right. \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_j \sum_{r \neq i} \sum_{s \neq i} \langle \chi_{i'} \chi_j | | \chi_r \chi_s \rangle \mathcal{S}^{i'j,rs} + \sum_j A_{ji} \mathcal{S}^{ji} + \sum_{i'} B_{i'i} \mathcal{S}^{i'i} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_j \sum_{r < i} \langle \chi_{i'} \chi_j | | \chi_r \chi_i \rangle \mathcal{S}^{i'j,ri} + \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_j \sum_{s > i} \langle \chi_{i'} \chi_j | | \chi_i \chi_s \rangle \mathcal{S}^{i'j,is} \left. \right] \frac{1}{\mathcal{S}} \\
& + \left[ \mathbf{W}_{AB} \mathcal{S}_{ia} + \sum_{i'} \sum_{r \neq i} B_{i'r} \mathcal{S}_{ia}^{i'r} + \sum_j \sum_{r \neq i} A_{ji} \mathcal{S}_{ia}^{ji} \right. \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_j \sum_{r \neq i} \sum_{s \neq i} \langle \chi_{i'} \chi_j | | \chi_r \chi_s \rangle \mathcal{S}_{ia}^{i'j,rs} + \sum_{i'} B_{i'a} \mathcal{S}^{i'i} + \sum_j A_{ja} \mathcal{S}^{ji} \\
& \left. + \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_j \sum_{r < i} \langle \chi_{i'} \chi_j | | \chi_r \chi_a \rangle \mathcal{S}^{i'j,ri} + \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_j \sum_{s > i} \langle \chi_{i'} \chi_j | | \chi_a \chi_s \rangle \mathcal{S}^{i'j,is} \right] \left. \right\}. \tag{3.16}
\end{aligned}$$

Terme der Art  $\mathcal{S}_{ia}$  sind Determinanten von Überlappungsmatrizen, in denen Matrixelemente  $S_{ir}$  durch  $S_{ar}$  ersetzt wurden, sowie deren erste und zweite Kofaktoren. Diese lassen sich durch folgende, im Anhang A näher erläuterte, Zusammenhänge vereinfachen.

Mit

$$\mathcal{S}_{ia} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} | \Phi_{i,a}^A \Phi_0^B \rangle = \det \underline{\underline{\mathcal{S}}}_{ia} \tag{3.17}$$

sowie

$$\mathcal{S} \mathcal{S}_{ia}^{i',r} = \mathcal{S}_{ia} \mathcal{S}^{i',r} - \mathcal{S}_{ra} \mathcal{S}^{i,i'} \tag{3.18}$$

und

$$\mathcal{S} \mathcal{S}_{ia}^{i'j,rs} = \mathcal{S}_{ia} \mathcal{S}^{i'j,rs} - \mathcal{S}_{ra} \mathcal{S}^{i'j,is} - \mathcal{S}_{sa} \mathcal{S}^{i'j,ri} \tag{3.19}$$

ergibt sich

$$\begin{aligned}
\Omega_{ia} = \frac{1}{\mathcal{S}} & \left\{ \sum_{i'} \left[ B_{i'a} - \sum_r B_{i'r} \frac{\mathcal{S}_{ra}}{\mathcal{S}} \right] \mathcal{S}^{i'i} + \sum_j \left[ A_{ja} - \sum_r A_{jr} \frac{\mathcal{S}_{ra}}{\mathcal{S}} \right] \mathcal{S}^{ji} \right. \\
& \left. + \sum_{i'} \sum_j \sum_s \left[ \langle \chi_{i'} \chi_j | | \chi_a \chi_s \rangle - \sum_r \langle \chi_{i'} \chi_j | | \chi_r \chi_s \rangle \frac{\mathcal{S}_{r \rightarrow a}}{\mathcal{S}} \right] \mathcal{S}^{i'j,is} \right\}. \tag{3.20}
\end{aligned}$$



Mit Hilfe der Elemente der invertierten Überlappungsmatrix

$$\underline{\mathbf{D}} = \underline{\mathbf{S}}^{-1}, \quad (3.21)$$

und der Definition der rechteckigen Matrix  $T_{ov}$

$$T_{ra} = \frac{\mathcal{S}_{r \rightarrow a}}{\mathcal{S}} = \sum_s D_{rs} S_{sa} \quad (3.22)$$

können modifizierte virtuelle Spinorbitale eingeführt werden:

$$\tilde{\chi}_a = \chi_a - \sum_r \chi_r T_{ra}. \quad (3.23)$$

Zusammen mit

$$D_{rs} = \frac{\mathcal{S}_{sr}}{\mathcal{S}} \quad (3.24)$$

und der Jacobi-Relation

$$\mathcal{S}_{ij,rs} = \frac{\mathcal{S}^{ir} \mathcal{S}^{js} - \mathcal{S}^{is} \mathcal{S}^{jr}}{\mathcal{S}} \quad (3.25)$$

vereinfacht sich Gleichung (3.16) mit Hilfe der zweckdienlichen kompakten Zwischenausdrücke

$$\bar{A}_{ja} = \tilde{A}_{ja} + \sum_{i'} \sum_s \langle \widetilde{j'i'} || as \rangle D_{si'} \quad (3.26)$$

und

$$\bar{B}_{i'a} = \tilde{B}_{i'a} + \sum_j \sum_s \langle \widetilde{i'j} || as \rangle D_{sj} \quad (3.27)$$

zu dem Endresultat

$$\Omega_{ia} = \sum_j \bar{A}_{ja} D_{ij} + \sum_{i'} \bar{B}_{i'a} D_{ii'}. \quad (3.28)$$

### Austauschdispersionsenergie $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}$

Die Formulierung des Beitrages  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}$  ist in analoger Weise mit Hilfe der modifizierten virtuellen Orbitale zu erreichen. Ausgangspunkte sind zunächst die Zusammenhänge (2.83) und (2.89):

$$E_{DISP}^{(2)} = E_{disp}^{(2)} + E_{\text{exch-disp}}^{(2)} = t_{ab}^{ij} \Gamma_{ij}^{ab}$$

Im ersten Schritt erhält man:

$$\begin{aligned}
\Gamma_{ij}^{ab} &= \frac{\langle \Psi^{(0)} | (\hat{V}^{AB} - E^{(1)}) \hat{\mathcal{A}} | \Phi_{ia}^A \Phi_{jb}^B \rangle}{\langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathcal{A}} \Psi^{(0)} \rangle} = \frac{1}{\mathcal{S}} \left\{ (\mathbf{W}_{AB} - E^{(1)}) \mathcal{S}_{ia,jb} \right. \\
&+ \sum_{i'} \sum_{r \neq i,j} B_{i'r} \mathcal{S}_{ia,jb}^{i'r} + \sum_{j'} \sum_{r \neq i,j} A_{j'r} \mathcal{S}_{ia,jb}^{j'r} + \sum_{i'} B_{i'a} \mathcal{S}_{jb}^{i'i} + \sum_{i'} B_{i'b} \mathcal{S}_{ia}^{i'j} \\
&+ \sum_{i'} A_{j'a} \mathcal{S}_{jb}^{j'i} + \sum_{i'} A_{j'b} \mathcal{S}_{ia}^{j'j} + \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_{r \neq i} \sum_{s \neq j} \langle \chi_{i'} \chi_{j'} | | \chi_r \chi_s \rangle \mathcal{S}_{ia,jb}^{i'j',rs} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_{r < i} \langle \chi_{i'} \chi_{j'} | | \chi_r \chi_a \rangle \mathcal{S}_{jb}^{i'j',ri} + \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_{s > i} \langle \chi_{i'} \chi_{j'} | | \chi_a \chi_s \rangle \mathcal{S}_{jb}^{i'j',is} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_{r < j} \langle \chi_{i'} \chi_{j'} | | \chi_r \chi_b \rangle \mathcal{S}_{ia}^{i'j',rj} + \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_{s > i} \langle \chi_{i'} \chi_{j'} | | \chi_b \chi_s \rangle \mathcal{S}_{ia}^{i'j',js} \\
&\left. + \frac{1}{2} \sum_{i'} \sum_{j'} \langle \chi_{i'} \chi_{j'} | | \chi_a \chi_b \rangle \mathcal{S}^{i'j',ij} \right\}. \tag{3.29}
\end{aligned}$$

Wiederum nach Einsetzen der Ausdrücke für  $E^{(1)}$  und Anwendung von

$$\mathcal{S} \mathcal{S}_{ia,jb} = \mathcal{S}_{ia} \mathcal{S}_{jb} - \mathcal{S}_{ja} \mathcal{S}_{ib} \tag{3.30}$$

$$\mathcal{S} \mathcal{S}_{ia,jb}^{i'r} = \mathcal{S}_{ia,jb} \mathcal{S}^{i'r} - \mathcal{S}_{ra,jb} \mathcal{S}^{i'i} - \mathcal{S}_{ia,rb} \mathcal{S}^{i'j}, \tag{3.31}$$

und

$$\begin{aligned}
\mathcal{S} \mathcal{S}_{ia,jb}^{i'jl,rs} &= \mathcal{S}_{ia,jb} \mathcal{S}^{i'jl,rs} - \mathcal{S}_{ra,jb} \mathcal{S}^{i'jl,is} - \mathcal{S}_{sa,jb} \mathcal{S}^{i'jl,ri} \\
&- \mathcal{S} 2ia,rb \mathcal{S}^{i'jl,js} - \mathcal{S}_{ia,sb} \mathcal{S}^{i'jl,rj} + \mathcal{S}_{ra,sb} \mathcal{S}^{i'jl,ij}
\end{aligned} \tag{3.32}$$

vereinfacht sich (3.29) zu

$$\begin{aligned}
\Gamma_{ij}^{ab} &= \frac{1}{\mathcal{S}} \left\{ \sum_{j'} \tilde{A}_{j'a} T_{jb} \mathcal{S}^{j'i} + \sum_{j'} \tilde{A}_{j'b} T_{ia} \mathcal{S}^{j'j} - \sum_{j'} \tilde{A}_{j'a} T_{ib} \mathcal{S}^{j'j} \right. \\
&- \sum_{j'} \tilde{A}_{j'b} T_{ja} \mathcal{S}^{j'i} + \sum_{i'} \tilde{B}_{i'a} T_{jb} \mathcal{S}^{i'i} + \sum_{i'} \tilde{B}_{i'b} T_{ia} \mathcal{S}^{i'j} - \sum_{i'} \tilde{B}_{i'a} T_{ib} \mathcal{S}^{i'j} \\
&- \sum_{i'} \tilde{B}_{i'b} T_{ja} \mathcal{S}^{i'i} + \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_r \langle \chi_{i'} \widetilde{\chi_{j'}} | | \chi_r \chi_b \rangle T_{ia} \mathcal{S}^{i'j',rj} \\
&- \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_r \langle \chi_{i'} \widetilde{\chi_{j'}} | | \chi_r \chi_b \rangle T_{ja} \mathcal{S}^{i'j',ri} - \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_r \langle \chi_{i'} \widetilde{\chi_{j'}} | | \chi_a \chi_r \rangle T_{ib} \mathcal{S}^{i'j',jr} \\
&\left. + \sum_{i'} \sum_{j'} \sum_r \langle \chi_{i'} \widetilde{\chi_{j'}} | | \chi_a \chi_r \rangle T_{jb} \mathcal{S}^{i'j',ir} + \sum_{i'} \sum_{j'} \langle \chi_{i'} \widetilde{\chi_{j'}} | | \chi_a \chi_b \rangle \mathcal{S}^{i'j',ij} \right\}
\end{aligned}$$

(3.33)

Mit Hilfe von (3.24), (3.25), (3.26), (3.27) und (3.28) kann noch weiter zusammengefasst werden. Hierbei kommen zunächst die neuen Terme

$$\begin{aligned}
\Omega_{ib} &= \sum_{j'} \left( \tilde{A}_{j'b} + \sum_{i'} \sum_r \langle \chi_{i'} \widetilde{\chi_{j'}} | | \chi_r \chi_b \rangle D_{ri'} \right) D_{ij'} \\
&+ \sum_{i'} \left( \tilde{B}_{i'b} + \sum_{j'} \sum_r \langle \chi_{j'} \widetilde{\chi_{i'}} | | \chi_r \chi_b \rangle D_{rj'} \right) D_{ii'} \\
&= \sum_{j'} \bar{A}_{j'b} D_{ij'} + \sum_{i'} \bar{B}_{i'b} D_{ii'}
\end{aligned} \tag{3.34}$$

und entsprechend

$$\begin{aligned}
\Omega_{ja} &= \sum_{j'} \left( \tilde{A}_{j'a} + \sum_{i'} \sum_r \langle \chi_{j'} \widetilde{\chi_{i'}} | | \chi_a \chi_r \rangle D_{ri'} \right) D_{jj'} \\
&+ \sum_{i'} \left( \tilde{B}_{i'a} + \sum_{j'} \sum_r \langle \chi_{i'} \widetilde{\chi_{j'}} | | \chi_a \chi_r \rangle D_{rj'} \right) D_{ji'} \\
&= \sum_{j'} \bar{A}_{j'a} D_{jj'} + \sum_{i'} \bar{B}_{i'a} D_{ji'}
\end{aligned} \tag{3.35}$$

hinzu, welche leicht aus den Zwischengrößen  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  zugänglich sind, da diese bereits bei der Berechnung der Induktionsenergie auftreten.

Gleichung (3.29) nimmt dann schließlich eine vergleichsweise einfache Form an:

$$\begin{aligned}
\Gamma_{ij}^{ab} &= \Omega_{ia} T_{jb} - \Omega_{ib} T_{ja} + \Omega_{jb} T_{ia} - \Omega_{ja} T_{ib} \\
&+ \sum_{i'} \sum_{j'} \langle \chi_{i'} \widetilde{\chi_{j'}} | | \chi_a \chi_b \rangle (D_{ii'} D_{jj'} - D_{j'i'} D_{ij'}) .
\end{aligned} \tag{3.36}$$

# Kapitel 4

## Störenergien in 2.Ordnung

Traditionellerweise war man bisher im Rahmen von SAPT ab der zweiten Ordnung auf die Anwendung der  $S^2$ -Näherung angewiesen. Im ersten Teil des Kapitels soll an verschiedenen Beispielsystemen die Frage erörtert werden, welchen Gültigkeitsbereich die  $S^2$ -Näherung, welchen Einfluss sie auf die Beschreibung des Korrelationsbeitrages, also der Dispersionswechselwirkung hat, und ob es möglich ist, ad-hoc-Skalierungsverfahren für Beiträge höherer Ordnung in MB-SAPT durch Vergleich mit dem Verhalten von  $E_{exh}^{(1)}$  zu entwerfen.

### 4.1 Implementierung

Um einen effizienten Algorithmus zu erhalten, müssen die im vorigen Abschnitt eingeführten Formeln durch Elimination der Spinvariablen weiter vereinfacht werden. Diese wurden in eine Entwicklungsversion des MOLPRO-Programmpaketes [90] eingebaut.

#### 4.1.1 Summation der Spinkoordinaten

Die Summation der Spinkoordinaten wird in zwei Schritten bewerkstelligt. Wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen gilt

$$D_{r_\alpha s_\alpha} = D_{r_\beta s_\beta} = D_{rs} \quad (4.1)$$

und

$$D_{r_\alpha s_\beta} = D_{r_\alpha s_\beta} = 0. \quad (4.2)$$

Damit werden die Zwischengrößen  $\bar{A}_{rv}$  und  $\bar{B}_{rv}$  zu

$$\bar{A}_{ja} = \tilde{A}_{ja} + \sum_{i'} \sum_s \left\{ 2(\widetilde{i's|ja}) - (\widetilde{i'a|js}) \right\} D_{si'} \quad (4.3)$$

sowie

$$\bar{B}_{i'a} = \tilde{B}_{i'a} + \sum_j \sum_s \left\{ 2(\widetilde{i'a|js}) - (\widetilde{i's|ja}) \right\} D_{sj}, \quad (4.4)$$

wobei nun über räumliche statt Spinorbitale summiert wird.

Mit den Amplituden, in *restricted closed shell*-Näherung

$$\mathcal{C}_{i_\alpha a_\alpha} = \mathcal{C}_{i_\beta a_\beta} = \mathcal{C}_{ia} \quad (4.5)$$

sowie

$$\mathcal{C}_{i_\beta a_\alpha} = \mathcal{C}_{i_\alpha a_\beta} = 0 \quad (4.6)$$

lässt sich die gesamte Induktionsenergie zweiter Ordnung somit schreiben als

$$E_{IND}^{(2)} = E_{ind}^{(2)} + E_{exch-ind}^{(2)} = 2 \sum_{ia} \mathcal{C}_{ia} \Omega_{ia} + 2 \sum_{jb} \mathcal{C}_{jb} \Omega_{jb}. \quad (4.7)$$

Bei der Dispersionsenergie gilt außerdem, wiederum im Fall von *restricted-closed-shell*-Wellenfunktionen

$$t_{a_\alpha b_\alpha}^{i_\alpha j_\alpha} = t_{a_\beta b_\beta}^{i_\beta j_\beta} = t_{a_\beta b_\alpha}^{i_\beta j_\alpha} = t_{a_\alpha b_\beta}^{i_\alpha j_\beta} = t_{ab}^{ij} \quad (4.8)$$

sowie

$$t_{a_\beta b_\alpha}^{i_\alpha j_\beta} = t_{a_\alpha b_\beta}^{i_\beta j_\alpha} = 0 \quad (4.9)$$

Zusammen mit Gleichung (3.36) lautet der spinsummierte Ausdruck für die gesamte Dispersionsenergie

$$E_{DISP}^{(2)} = E_{disp}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)} = 2 \sum_{ijab} t_{ab}^{ij} \Gamma_{ij}^{ab} \quad (4.10)$$

mit

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij}^{ab} = & \left\{ 2\Omega_{ia} T_{jb} - \Omega_{ib} T_{ja} + 2\Omega_{jb} T_{ia} - \Omega_{ja} T_{ib} \right. \\ & + 2 \sum_{i'} \sum_{j'} [2(\chi_{i'} \chi_{\bar{a}} | \chi_{j'} \chi_{\bar{b}}) - (\chi_{i'} \chi_{\bar{b}} | \chi_{j'} \chi_{\bar{a}})] D_{i'i'} D_{j'j'} \\ & \left. - [(\chi_{i'} \chi_{\bar{a}} | \chi_{j'} \chi_{\bar{b}}) - 2(\chi_{i'} \chi_{\bar{b}} | \chi_{j'} \chi_{\bar{a}})] D_{j'i'} D_{ij'} \right\}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Diese Formulierung bringt im Vergleich zu den bisher implementierten Formeln der  $S^2$ -Näherung keine Nachteile in Bezug auf den rechnerischen Aufwand

mit sich. Ohne Berücksichtigung der Lösung der TDHF-Gleichungen zur Berechnung der Amplituden  $C_{ia}$  und  $t_{ia}^{jb}$ , die wie  $N^6$  skaliert, wird das Skalierungsverhalten des oben beschriebenen Algorithmus bestimmt durch die Konstruktion der Zweielektronenintegrale mit modifizierten virtuellen Orbitalen in (3.26) und (3.36), die in  $N^5$  Multiplikationen durchgeführt werden kann. Die Berechnung der  $\Omega$  erfordert dagegen lediglich  $N^4$  Multiplikationen, da zwei Indices der Zweielektronenintegrale mit der Dichtematrix  $D$  simultan kontrahiert werden können. Die Berechnung der Objekte  $\Gamma$  für die Dispersionsenergie skaliert dagegen wie  $N^5$ , da sich der letzte Summenausdruck in zwei aufeinanderfolgende Kontraktionen von 4-Indexobjekten mit der Dichtematrix  $D$  zerlegen lässt; die Anzahl multiplikativer Operationen ist hierbei von der Ordnung  $\mathcal{O}^3\mathcal{V}^2$ , wobei  $\mathcal{O}$  die Anzahl besetzter Orbitale und  $\mathcal{V}$  die Anzahl virtueller Orbitale bedeutet.

## 4.2 Ergebnisse

In den folgenden beiden Abschnitten werden die mit der neuen Methode erhaltenen Ergebnisse vorgestellt, wobei zunächst im ersten dieser Abschnitte das Verhalten auf die Austauschkorrekturen  $E_{exch-ind}^{(2)}$  und  $E_{exch-disp}^{(2)}$  diskutiert werden soll und daraufhin im zweiten Abschnitt auf die Effekte in der sogenannten  $\delta(\text{HF})$ -Korrektur eingegangen wird, welche zur im Rahmen der Störungstheorie wichtigen Abschätzung der Induktionsbeiträge der höheren Ordnungen dient.

### 4.2.1 Korrektur der Energiekomponente $E_{exch-ind}^{(2)}$

Seit den Arbeiten von van Duijneveldt-van de Rijdt und van Duijneveldt [91] werden in der Praxis die Austauschbeiträge  $E_{exch-ind}^{(2)}$  und  $E_{exch-disp}^{(2)}$  in Form einer Potenzreihe nach dem Überlappungsintegral  $S$  dargestellt. In der Regel werden bei der Berechnung von Zweikörper-Austauschwechselwirkungsenergien alle Glieder von höherer als zweiter Ordnung in der Monomerüberlappung vernachlässigt, was zur Bezeichnung „ $S^2$ -Näherung“ Anlass gegeben hat. Die zugrundeliegende Annahme ist hierbei, dass der auftretende Fehler bei mittleren Abständen, in der Nähe des Potentialminimums, vernachlässigbar klein sei. Diese Annahme scheint im Falle von  $E_{exch}^{(1)}$  bestätigt, da man hier stets die nichtapproximierten Werte zum Vergleich heranziehen kann, die für Eineterminantenwellenfunktionen auf einfache Weise zugänglich sind [83]. Nachfolgend soll anhand von ausgewählten Testsystemen untersucht werden, ob dieser Schluss auf die Austauschkorrekturen in zweiter Ordnung übertragen werden kann.

Die einzige bisher publizierte Arbeit, welche diese Fragestellung berührt, ist eine Studie des Heliumdimers im Rahmen der MB-SAPT-Variante [92]. Gefunden wurde eine Unterschätzung des Beitrages  $E_{exch-ind}^{(2)}$  durch die  $S^2$ -Näherung von 2,4 % bei einem Atomabstand von  $R = 3,0 a_0$  und eine im ersten Moment der Intuition widersprechende Überschätzung von  $E_{exch-disp}^{(2)}$  bei mittleren bis kleinen Abständen. Der Schluss wurde gezogen, dass der  $S^2$ -Fehler in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes zumindest für das betrachtete  $He_2$  vernachlässigt werden kann. Die Vermutung liegt nahe, dass die hohe Genauigkeit der  $S^2$ -Näherung für dieses spezielle System darauf zurückzuführen ist, dass die Reihenentwicklung (3.4) Terme nur bis zur Ordnung  $S^4$  enthält. Offen musste bleiben, inwieweit dieser Befund auf Fälle übertragen werden kann, wo der Induktionsbeitrag eine größere Rolle spielt, etwa bei wasserstoffbrückegebundenen Systemen.

Mehrere Modellsysteme werden ausgewählt, die möglichst alle bekannten Typen von in der Natur auftretenden Komplexen abdecken sollen, also in die üblichen Kategorien pure van-der-Waals-Komplexe, wasserstoffbrückegebundene Systeme sowie ionisch aufgebaute Moleküle eingeordnet werden können, ferner gemischte Systeme mit Partnern unterschiedlicher Polarität und Polarisierbarkeit. Es sind dies im einzelnen der reine van-der-Waals-Komplex  $Ne_2$ , seine kationische, isoelektronische Entsprechung  $NeNa^+$ , ein Halogenidanion enthaltendes System  $HeCl^-$ , ein ionisch aufgebautes Molekül  $Li^+F^-$ , sowie die Systeme  $Ar(HF)$  und  $(H_2O)_2$ .

Die im Rahmen von HF-SAPT erhaltene nicht approximierete Austauschkorrektur soll ins Verhältnis gesetzt werden zu derjenigen mit  $S^2$ -Näherung, da der Quotient  $E_{exch}^{(1)}(S^2)/E_{exch}^{(1)}$  in der Literatur [93] neuerdings als Skalierungsparameter für die entsprechenden Austauschbeiträge in zweiter Ordnung verwendet worden ist.

In Fällen, wo auf der Ordinate das dimensionslose Verhältnis  $E(S^2)/E$  aufgetragen ist, sind reduzierte Abstände  $x = r/\sigma$  eingeführt worden, wobei die Nullstellen  $\sigma$  der Potentialfunktionen sowie die Lage der Minima ( $r_m$ ) anhand supermolekularer CP-korrigierter CCSD(T)-Rechnungen bestimmt wurden [94]. Diese Parameter sind in der Tabelle (4.1) zusammengefasst.

Die bei den folgenden Rechnungen verwendeten Basissätze sind aug-cc-pVQZ[95] mit Ausnahme des Falles  $LiF$ ; hier kam ein aug-cc-pCVQZ-Basissatz für  $Li^+$  zur Anwendung, da beabsichtigt ist, zu untersuchen, inwieweit die Korrelation der Rumpfelektronen für intermolekulare Wechselwirkungen bedeutsam ist. Obwohl die Dispersionsenergie mit dem TDHF-Modell in Wirklichkeit nur unvollkommen erfasst werden kann, soll die zugehörige Austauschkorrektur in der Auswertung für einen späteren Vergleich mit DFT-SAPT berücksichtigt werden, da nicht von vorneherein klar ist, ob und wenn ja wie starke qualitative

Tabelle 4.1: Lennard-Jones-Parameter der Potentialfunktion und Minimums-abstände aus CP-korrigiertem CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ für LiF)

System	$\sigma(\text{Å})$	$r_m(\text{Å})$
Ne <sub>2</sub>	2.82	3.13
NeNa <sup>+</sup>	2.18	2.53
HeCl <sup>-</sup>	2.35	4.02
Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup>	1.00	1.57
Ar(HF)	2.21	2.56
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	1.51	1.96

Unterschiede im Verhalten des Quotienten  $E_{exch-disp}^{(2)}(S^2)/E_{exch-disp}^{(2)}$  bestehen, je nachdem, ob korrelierte oder unkorrelierte Referenzzustände der Beschreibung zugrunde gelegt werden.

### Ne<sub>2</sub> und NeNa<sup>+</sup>

Für ein System wie dem Neon-Dimer als Beispiel eines typischen van-der-Waals-Komplexes kann erwartet werden, dass aufgrund des fehlenden permanenten Dipolmomentes sowie der vergleichsweise geringen Polarisierbarkeit der beteiligten Partner der Induktionsbeitrag zur Wechselwirkung klein ist; tatsächlich kompensieren sich Induktionsenergie und Austauschinduktionsenergie in solchen Fällen nahezu exakt zu null [96] [97]. Insgesamt kommt der repulsive Anteil des Potentials durch den positiven Beitrag  $E_{exch}^{(1)}$  zustande. Im Gegensatz dazu kann das isoelektronische NeNa<sup>+</sup> im Grenzfall eines großen Abstandes als ein einfaches Beispiel für die Wechselwirkung eines induzierten Dipols mit einer Punktladung angesehen werden, so dass man erwarten kann, dass auch eine unkorrelierte SCF-Beschreibung ein Potentialminimum liefern sollte. Der gegenüber der S<sup>2</sup>-Näherung bisher als sich am wenigsten empfindlich erweisende Beitrag  $E_{exch}^{(1)}$  wird für NeNa<sup>+</sup> am relativen Abstand  $x = 1$  um 0,75 % unterschätzt (Abb. 4.1), während bei Ne<sub>2</sub> (Abb. 4.2) die Abweichung nach unten 0,05 % beträgt. Die Induktionsenergie spielt bei NeNa<sup>+</sup> aufgrund der positiven Gesamtladung eine wesentlich größere Rolle, jedoch wird diese im Gegensatz zu Ne<sub>2</sub> nicht durch die Austauschkorrektur kompensiert; trotzdem fällt die relative Abweichung des Austauschinduktionsbeitrages in S<sup>2</sup>-Näherung bei NeNa<sup>+</sup> mit -0,35 % deutlich größer aus als bei Ne<sub>2</sub> mit -0,07 %.  $R \approx 2,8$  Å ein Minimum und werden für abnehmende Monomerabstände positiv. In Übereinstimmung mit allen anderen in dieser Arbeit behandelten Systeme gilt



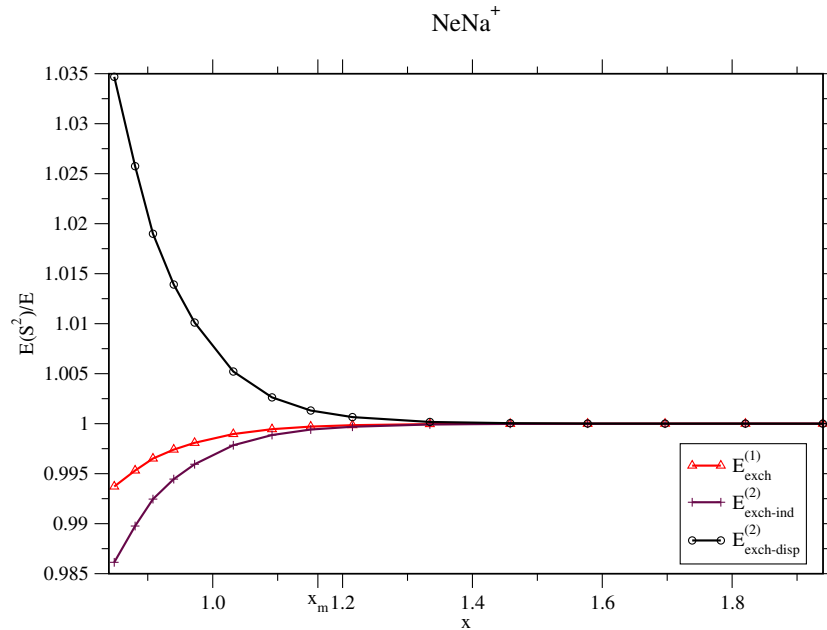


Abbildung 4.1: Verhältnis der  $S^2$ -Austauschbeiträge zu den nichtapproximierten für  $\text{NeNa}^+$ ,  $\sigma=2.18\text{\AA}$

auch hier  $\delta(HF) > (\delta(HF), S^2; E^{(2)}) > (\delta(HF), S^2; E^{(1)}, E^{(2)})$ .

### HeCl<sup>-</sup>

Den im vorigen Abschnitt behandelten Systemen soll nun ein entsprechendes gegenübergestellt werden, welches mit  $\text{Cl}^-$  ein diffuseres, leichter polarisierbares Anion als wechselwirkenden Partner enthält. Die gefundenen Effekte sind deutlich ausgeprägter als in den Fällen  $\text{Ne}_2$  und  $\text{NeNa}^+$ , wie Diagramm (4.3) zu entnehmen ist. Das Verhältnis  $E_{\text{exch}}^{(1)}(S^2)/E_{\text{exch}}^{(1)}$  zeigt die geringste Abweichung von Eins, an der Nullstelle liegt sie bei -1,5 %, für  $x = 0.9$  bei -3 %. Die relativ größte Abweichung liegt im Falle von  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}(S^2)/E_{\text{exch-disp}}^{(2)}$  vor, da  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}$  sowohl in der  $S^2$ -Näherung als auch in der nichtapproximierten Variante bei  $x \approx 0,71$  ( $S^2$ ) bzw.  $x \approx 0,72$  ( $S^\infty$ ) ein Maximum durchläuft und bei noch kleineren Abständen abfällt, mit einem Vorzeichenwechsel bei  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}(S^\infty)$  bei dem reduzierten Abstand von  $x \approx 0,64$ . Obwohl Helium selbst keine statischen Multipolmomente hat, führt in der Nähe des Potentialminimums bei  $R = 3,97 \text{\AA}$  der gesamte Induktionsbeitrag  $E_{\text{IND}}^{(2)}$  mit -0.5207 kJ/mol fast zur Kompensation der gesamten Störenergie 1. Ordnung  $E^{(1)}$  mit 0.5515 kJ/mol.

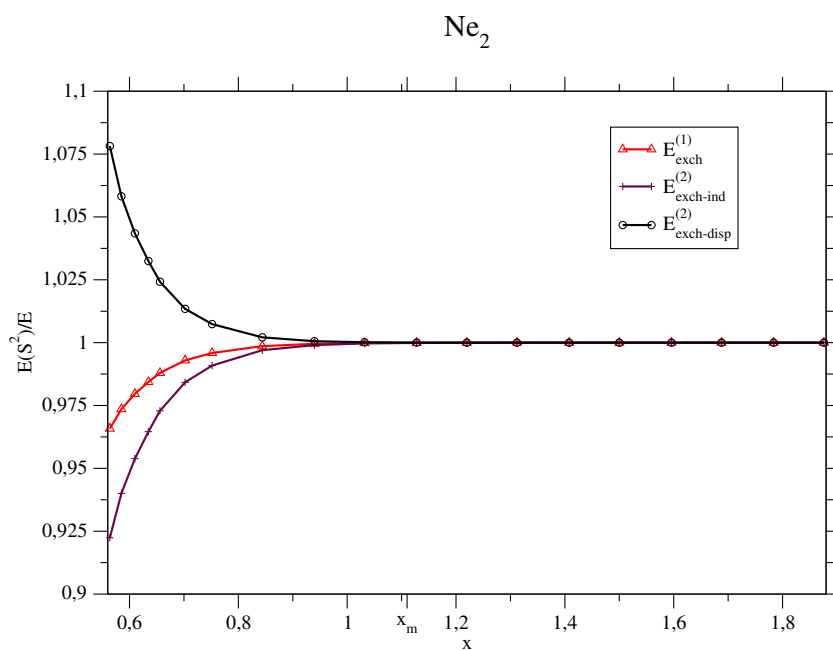


Abbildung 4.2: Verhältnis der  $S^2$ -Austauschbeiträge zu den nichtapproximierten für  $\text{Ne}_2$

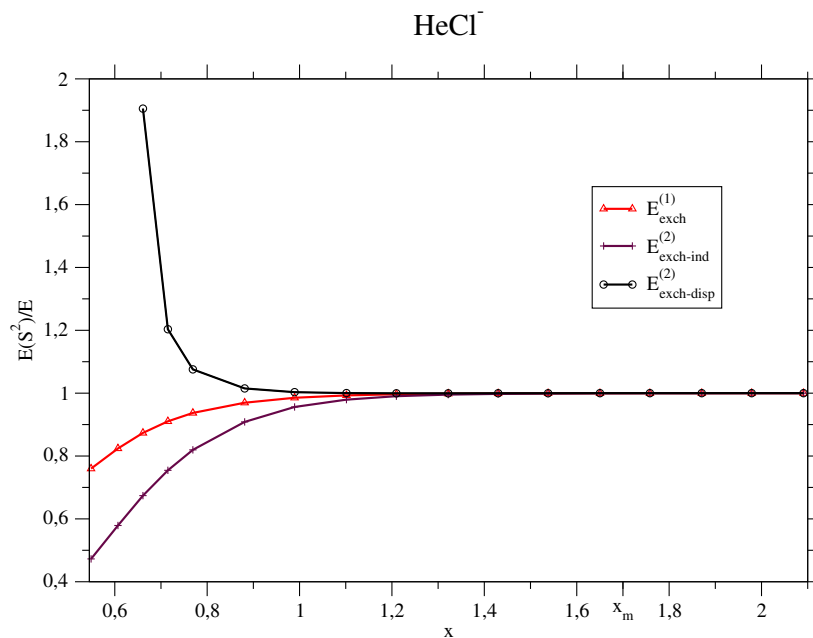


Abbildung 4.3: Verhältnis der approximierten zu analytischen Austauschkorrekturen für  $\text{HeCl}^-$

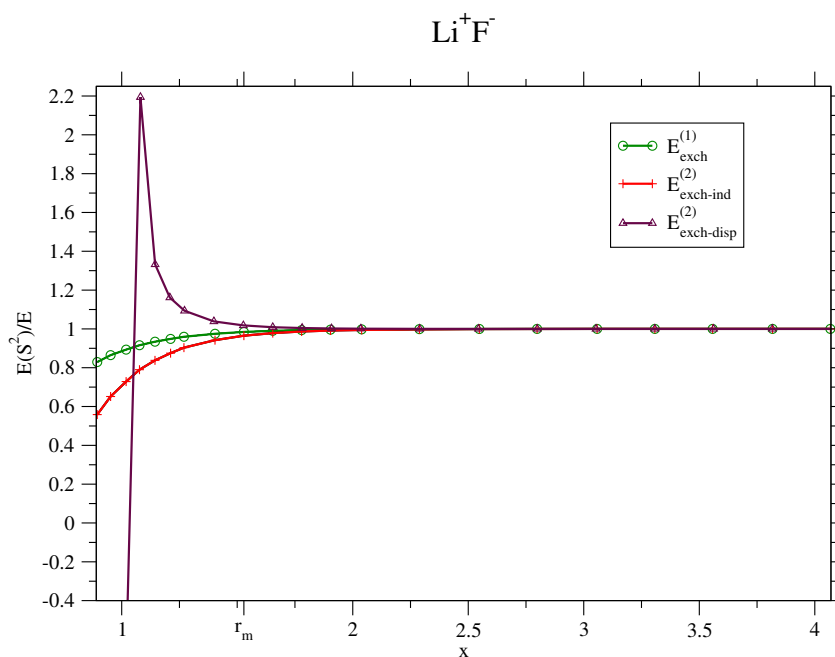
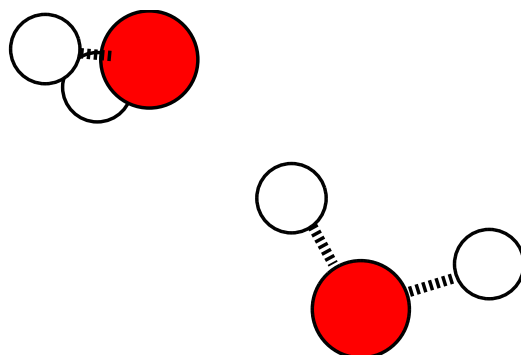


Abbildung 4.4: Verhältnis der approximierten zu nichtapproximierten Energiekorrekturen für  $\text{Li}^+\text{F}^-$

### $\text{Li}^+\text{F}^-$

Die Bindung in einem ionisch aufgebauten Molekül dieser Art wird durch die Elektrostatik  $E_{el}^{(1)}$  und die Austauschkorrektur  $E_{exch}^{(1)}$  dominiert, aber es kann ein vergleichsweise großer Induktionsbeitrag durch Polarisation hauptsächlich des  $\text{F}^-$ -Anions durch das  $\text{Li}^+$  erwartet werden. Hinsichtlich der Dissoziation dieses Moleküls in die Fragmente sei erwähnt, dass die Störungstheorie natürlich nur den „ionischen Kanal“ enthält, während in Wirklichkeit  $\text{LiF}$  in die neutralen Radikale  $\text{Li}\cdot$  und  $\text{F}\cdot$  zerfallen muss, was an dieser Stelle zwar nicht von unmittelbarer Bedeutung ist, aber zu beachten ist, wendet man supermolekulare Methoden basierend auf einer einzigen *restricted closed-shell*-Determinante als Referenzwellenfunktion bei größeren Atomabständen an.

Die Fehler der  $S^2$ -Näherung sind im Vergleich zu den anderen Systemen für  $\text{LiF}$  beträchtlich und liegen an der Nullstelle der Potentialfunktion für  $E_{exch}^{(1)}$  bei etwa 15 %, für  $E_{ind-exch}^{(2)}$  bei etwa 30 %; bei  $E_{disp-exch}^{(2)}$  tritt ein Vorzeichenwechsel bei  $x \approx 1$  auf.

Abbildung 4.5:  $(\text{H}_2\text{O})_2$ 

### Ar-HF und $(\text{H}_2\text{O})_2$

Diese beiden Systeme sollen zusammen abgehandelt werden, da die zu ziehenden Schlussfolgerungen aus den Resultaten ähnlich sind, obwohl die Bindung im  $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Dimer die typische Wasserstoffbrückenbindung verkörpert, während bei  $\text{Ar}(\text{HF})$  die negative Partialladung am „Donoratom“ Ar fehlt. Stattdessen spielt hier die Polarisierung des Ar sowie die Dispersion eine vergleichsweise wichtigere Rolle als im vorgenannten  $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Dimer. Argon wurde gewählt, da eine nichtrelativistische Behandlung von dessen Elektronenstruktur im Gegensatz zu den schwereren Edelgasen noch möglich ist und die größere Polarisierbarkeit im Vergleich zu Helium und Neon einen nennenswerten Induktionsbeitrag erwarten lässt. Das Monomer  $\text{H}_2\text{O}$  ist gegeben mit der O-H-Bindungslänge von  $0,9716 \text{ \AA}$  und dem H-O-H-Bindungswinkel von  $104,69^\circ$ ; der Komplex  $(\text{H}_2\text{O})_2$  ist abgeleitet von der  $C_s$ -symmetrischen Struktur des globalen Minimums [98] mit dem bei  $170,04^\circ$  festgelegten O-H-O-Winkel der Wasserstoffbrücke und variablem intermolekularem Abstand  $r_{\text{O-H}}$ .

Der Komplex  $\text{Ar}(\text{HF})$  wurde in einer linearen Anordnung betrachtet, mit einem festgelegten H-F-Bindungsabstand von  $0,9169 \text{ \AA}$  und variabler intermolekularer Bindungslänge  $r_{\text{H-Ar}}$ .

Der relative, durch die  $S^2$ -Näherung eingeführte Fehler des Beitrags  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$  liegt für  $(\text{H}_2\text{O})_2$  an der Nullstelle der Potentialfunktion bei  $7,2 \%$  und für  $\text{Ar-HF}$  bei  $1,3 \%$ , entsprechend der Vermutung, dass diese Abweichung desto kleiner ist, je stärker die Gesamtwechselwirkung vom Dispersionsbeitrag dominiert wird. Die  $S^2$ -Näherung führt auch in diesen Beispielen zu einer systematischen Überschätzung des Beitrages  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}$  bei kleinen Monomerabständen.

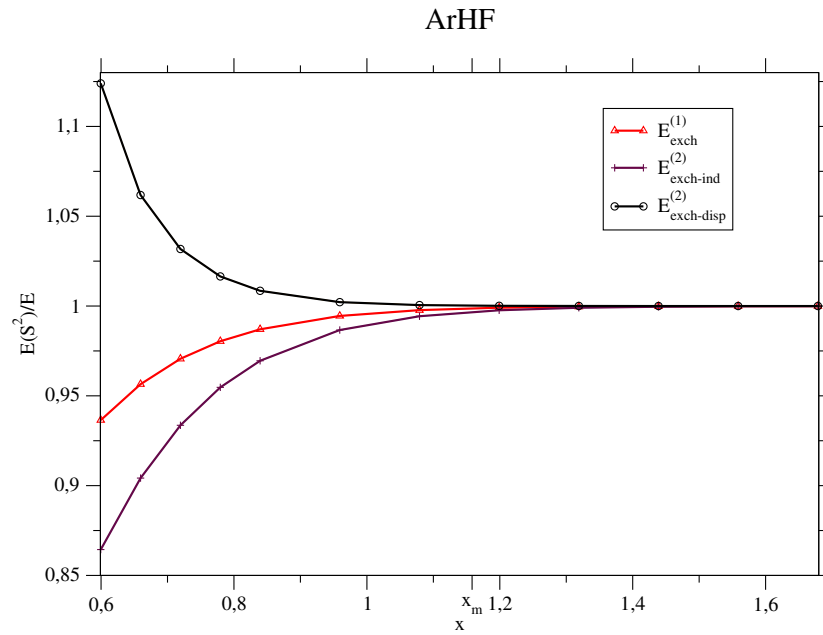


Abbildung 4.6: Verhältnis der approximierten zu analytischen Austauschkorrekturen für ArHF

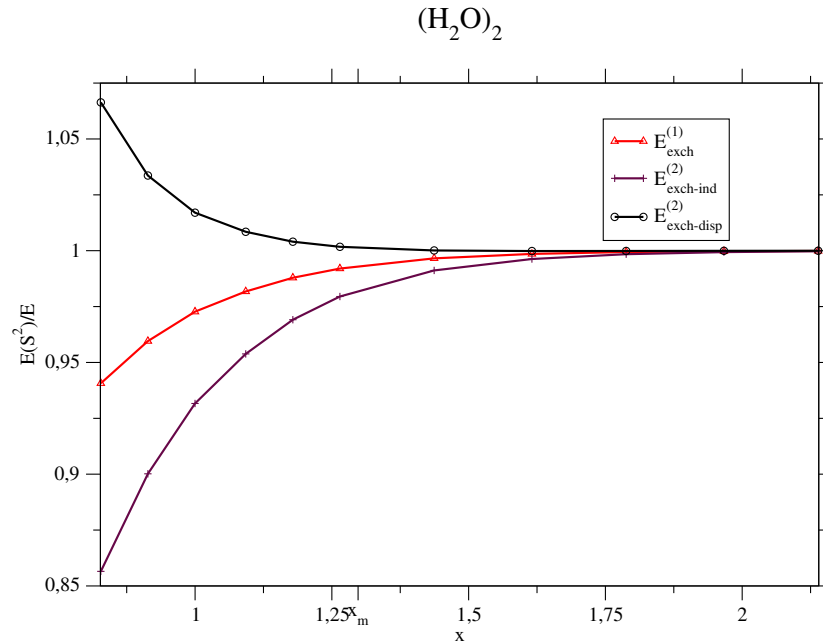


Abbildung 4.7: Verhältnis der approximierten zu analytischen Austauschkorrekturen für  $(\text{H}_2\text{O})_2$

### 4.2.2 Hartree-Fock-Abschätzung der Induktionsbeiträge höherer Ordnung

In diesem Abschnitt soll auf die Auswirkungen der bisher gebräuchlichen  $S^2$ -Näherung auf die in Gleichung (2.114) definierten  $\delta(\text{HF})$ -Korrektur eingegangen werden. Die bisherigen Befunde zeigen in allen Fällen eine Unterschätzung der im allgemeinen repulsiven Austauschinduktionsenergie  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$ , was eine systematische Überschätzung von approximiertem  $\delta(\text{HF})$  nach sich zieht. Insbesondere ergeben sich in vielen Fällen positive Werte bei kleinen Fragmentabständen. Mit der „exakten“ Austauschinduktionsenergie zweiter Ordnung sollte die Rolle der Induktionsbeiträge der höheren Ordnungen deutlicher werden als in der  $S^2$ -Näherung, wobei die selben Testsysteme wie im vorigen Abschnitt verwendet worden sind. In den Diagrammen werden nun wieder dimensionsbehaftete Einheiten sowohl auf Ordinate wie auch Abszisse verwendet. Die  $\delta(\text{HF})$ -Korrektur wird in dreierlei Weise verwendet, je nachdem, ob die  $S^2$ -Näherung nur in zweiter, in erster und zweiter Ordnung oder überhaupt nicht eingesetzt wurde. Die Bezeichnungen für die mit auf verschiedene Weise berechneten  $\delta(\text{HF})$ -Korrekturen und Potentialfunktionen sind in folgender Tabelle (4.2) zusammengefasst:

Tabelle 4.2: Übersicht der  $S^2$ -Näherungen in Potentialfunktionen und  $\delta(\text{HF})$ -Beiträgen

	$E_{\text{exch}}^{(1)}$	$E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$
$S^2; E^{(1)}, E^{(2)}$	$S^2$	$S^2$
$S^2; E^{(2)}$	$S^\infty$	$S^2$
unbezeichnet	$S^\infty$	$S^\infty$

Für  $\text{NeNa}^+$  zeigen die  $\delta(\text{HF})$ -Korrekturen kein monotonen Verhalten, sondern durchlaufen bei  $R \approx 2,8 \text{ \AA}$  ein Minimum und werden für abnehmende Monomerabstände positiv. In Übereinstimmung mit allen anderen in dieser Arbeit behandelten Systeme gilt auch hier  $\delta(\text{HF}) > (\delta(\text{HF}), S^2; E^{(2)}) > (\delta(\text{HF}), S^2; E^{(1)}, E^{(2)})$ . Bemerkenswert ist das positive Vorzeichen von  $\delta(\text{HF})$  für  $\text{NeNa}^+$  bei stark repulsiven Geometrien im Gegensatz zu allen anderen hier behandelten Testsystemen. Der Grund hierfür ist vermutlich die Nichtberücksichtigung der Energiekomponenten  $E_{\text{ind}}^{(3)}$  und  $E_{\text{exch-ind}}^{(3)}$  in der hier berechneten SAPT-Wechselwirkungsenergie. Über deren Vorzeichen kann ohne konkrete Berechnung zwar keine definitive Aussage gemacht werden, jedoch hängt dieses unmittelbar mit der elektrischen Gesamtladung des Komplexes, eines oder beider wechselwirkender Partner zusammen [61], im Gegensatz zu

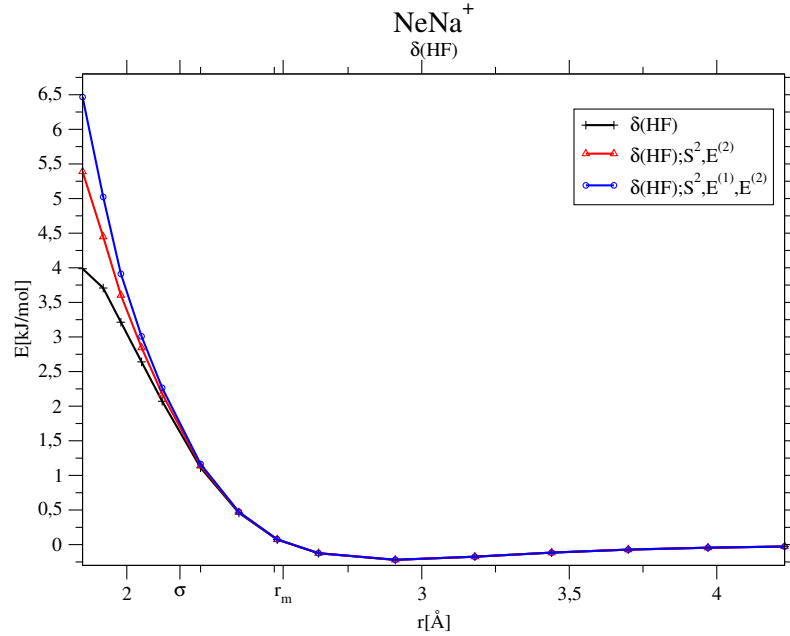


Abbildung 4.8: NeNa<sup>+</sup>:  $\delta(\text{HF})$ -Korrekturen verschiedener S<sup>2</sup>-Näherungen in erster und zweiter Ordnung SAPT

dem stets negativen  $E_{ind}^{(2)}$ , welches eine quadratische Form ist. Mit Ausnahme des Systems NeNa<sup>+</sup> sind die nichtapproximierten  $\delta(\text{HF})$ -Korrekturen negativ und zeigen ein monoton fallendes Verhalten zu kleineren Fragmentabständen hin. In den anderen Fällen mit S<sup>2</sup>-Näherung für die Austauschinduktionsenergie ist zu beobachten, dass  $\delta(\text{HF})$  nur im langreichweitigen Abstandsbereich zu kleineren Bindungslängen hin monoton fallend ist und im kurzreichweitigen Bereich das Vorzeichen ändert. Dies bedeutet, dass bei Verwendung der S<sup>2</sup>-approximierten  $E_{exch-ind}^{(2)}$  für Abstände  $R \ll \sigma$  der durch Vernachlässigung von Termen in höherer Ordnung von S entstehende Fehler von vergleichbarer Größenordnung ist wie die höheren Induktionsbeiträge der Störungstheorie selbst.

Bedeutsam für die Einschätzung der S<sup>2</sup>-Näherung für Austauschbeiträge höherer Ordnung ist, dass der relative Fehler sowohl für  $E_{exch-ind}^{(2)}$  als auch für  $E_{exch-disp}^{(2)}$  deutlich größer ist als für  $E_{exch}^{(1)}$ ; in Übereinstimmung mit dem Resultat von Lao und Herbert [22] wird daher für die Berechnung sinnvoller Austauschbeiträge die Korrektur des S<sup>2</sup>-Fehlers vor allem in höheren Ordnungen zunehmend notwendig. Demgegenüber wird der Beitrag  $E_{exch-disp}^{(2)}$  durch die SEA (*single exchange approximation*) systematisch überschätzt; die relativen Fehler sind dabei ähnlich denen bei  $E_{exch-ind}^{(2)}$ . Auf diesen Aspekt wird im

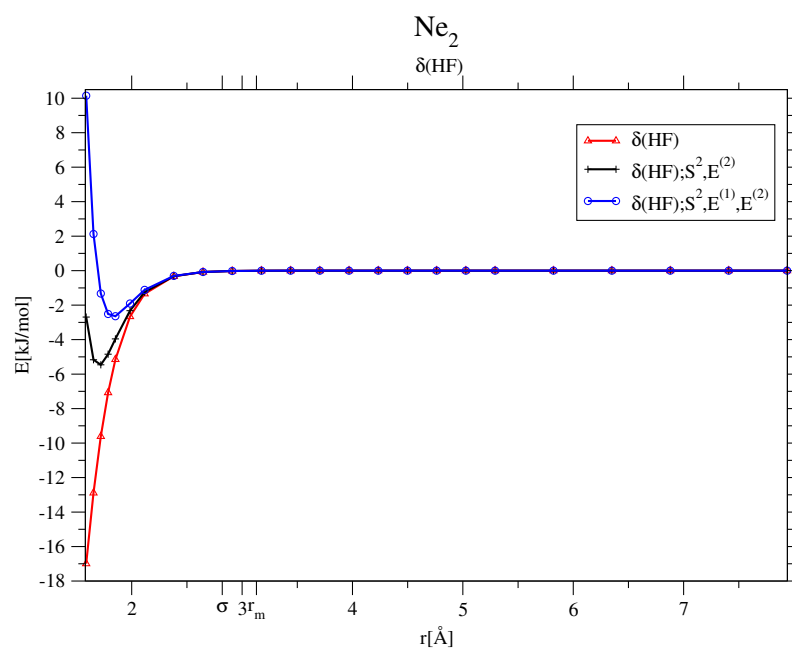


Abbildung 4.9: Ne<sub>2</sub>:  $\delta(\text{HF})$ -Korrekturen verschiedener  $S^2$ -Näherungen in erster und zweiter Ordnung SAPT

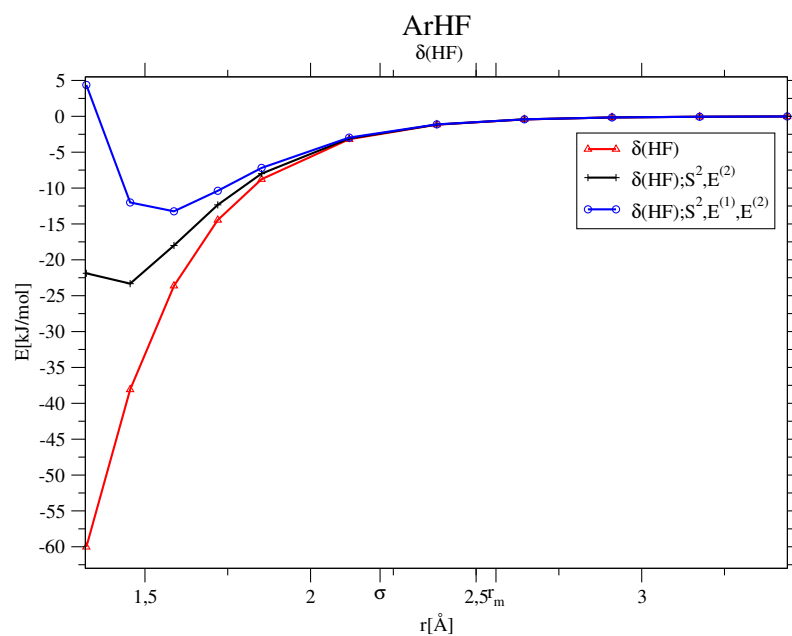


Abbildung 4.10: ArHF:  $\delta(\text{HF})$ -Korrekturen verschiedener  $S^2$ -Näherungen in erster und zweiter Ordnung SAPT



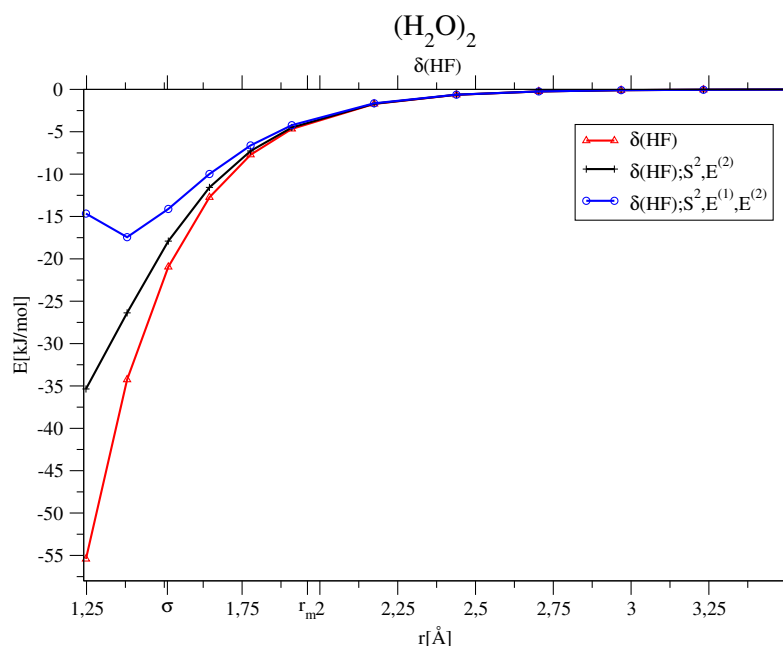


Abbildung 4.11:  $(\text{H}_2\text{O})_2$ :  $\delta(\text{HF})$ -Korrekturen verschiedener  $S^2$ -Näherungen in erster und zweiter Ordnung SAPT

folgenden Abschnitt näher eingegangen.

### 4.3 Austauschdispersion und Korrelationskorrekturen

Zur Untersuchung der neuen Formulierung des Austauschdispersionsbeitrages im Rahmen der DFT-SAPT-Näherung wurden wiederum Testsysteme ausgewählt, deren intermolekulare Bindungen hauptsächlich durch einen in die bekannten Kategorien fallenden Beitrag dominiert werden oder diesbezüglich eine Zwischenposition einnehmen. Motivation ist hierbei die Notwendigkeit, der reinen SAPT-Wechselwirkungsenergie noch eine Abschätzung der Induktionsbeiträge der höheren Ordnungen hinzuzufügen, um Potentiale von einer vergleichbaren Qualität wie von derjenigen aus Supermolekülansätzen zu erhalten. Dies geschieht am einfachsten mit Hilfe der  $\delta(\text{HF})$ -Näherung, welche im vorigen Abschnitt eingeführt worden ist. Man erhält dann die sogenannte „Hybrid-SAPT“-Methode (hSAPT) [99], die definiert ist als

$$E_{int}^{hSAPT} = E_{el}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} + E_{ind}^{(2)} + E_{exch-ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)} + \delta(\text{HF}) \quad (4.12)$$

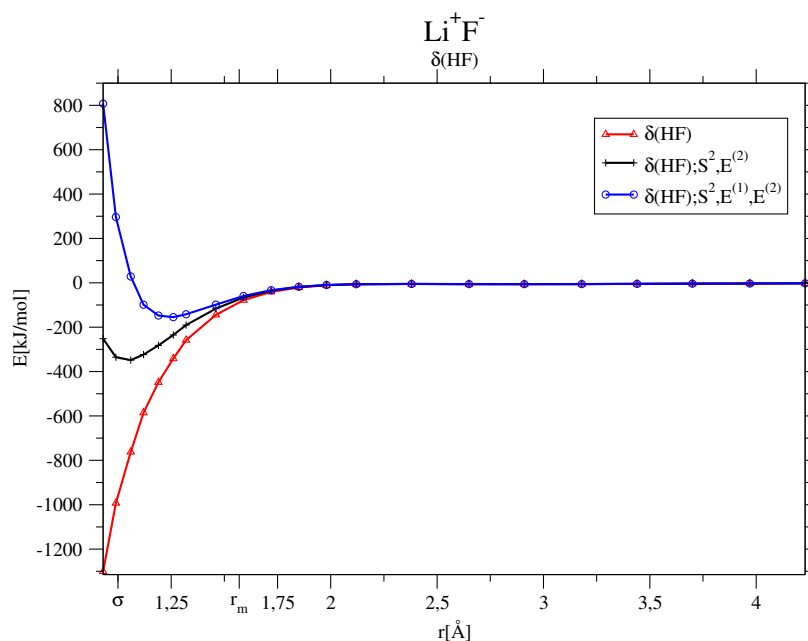


Abbildung 4.12:  $\text{Li}^+\text{F}^-$ :  $\delta(\text{HF})$ -Korrekturen verschiedener  $S^2$ -Näherungen in erster und zweiter Ordnung SAPT

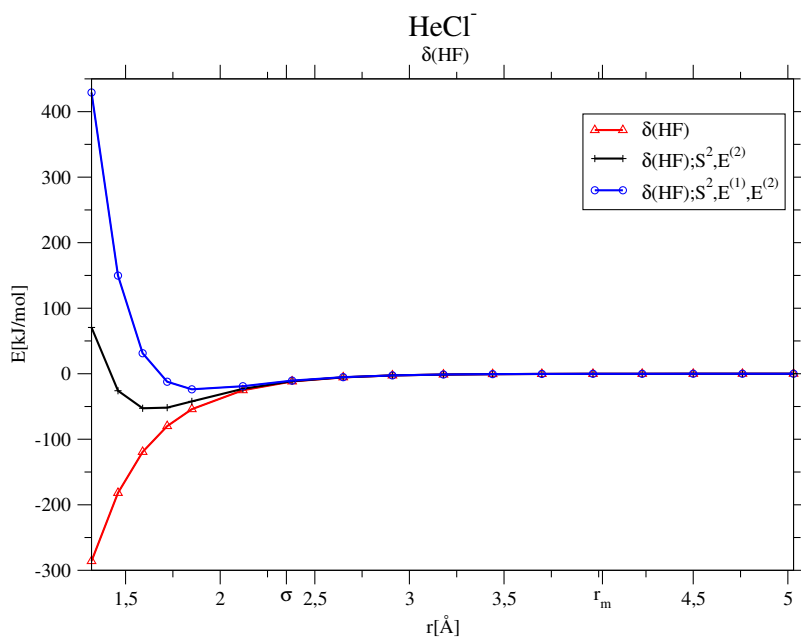


Abbildung 4.13:  $\text{HeCl}^-$ :  $\delta(\text{HF})$ -Korrekturen verschiedener  $S^2$ -Näherungen in erster und zweiter Ordnung SAPT

### Technische Details

Für Helium wurden Kohn-Sham-Orbitale mit Hilfe eines quasi-exakten Austauschkorrelationspotentials generiert, welches analytisch aus einer Referenzdichte, basierend auf einer Hylleraas-CI Wellenfunktion mit 204 Konfigurationen, berechnet wurde [66]. Die linearen Responsefunktionen wurden berechnet als Lösung der TDDFT-Gleichungen mit einem reinen ALDA-Kernel [100], ebenso für Ar in Kombination mit einem ZMP-xc-Potential, welches mit Hilfe einer Referenzdichte aus einer Brueckner-Doubles-Determinante in einem TZ3P-Basissatz konstruiert wurde [101].

Für alle anderen Systeme wurde ein asymptotisch korrigiertes PBE0AC-Austauschkorrelationspotential verwendet, nicht jedoch für das  $F^-$ -Anion, da in diesem Fall das asymptotische Verhalten des xc-Potential nicht  $\sim 1/r$  sein muss. Die Responsefunktionen wurden mit Hilfe eines Hybridkerns aus 75 % ALDA und 25 % exaktem Hartree-Fock-Austausch berechnet.

Supermolekulare Wechselwirkungsenergien wurden für alle Systeme mit Ausnahme des  $Li^+F^-$  mit den *explizit korrelierten* [73] Methoden CCSD(T)-F12a und CCSD(T)-F12b [102] [103] berechnet, in einem aug-cc-pV5Z-Basissatz in Kombination mit einem komplementären Hilfsbasissatz (CABS, *complementary auxiliary basis set*) [104] [105] zwecks Darstellung der Zweielektronenmatrixelemente im Rahmen einer RI-Näherung. Dadurch kann eine wesentlich raschere Konvergenz der Korrelationsenergie zum Basissatzlimit erreicht werden. Im Fall des Systems  $Li^+F^-$  wurde das Basissatzlimit der CCSD(T)-Korrelationsenergie in einem aug-cc-pV5Z-Basissatz mit Hilfe der  $1/X^3$ -Zweipunkt-Extrapolationsformel [106] ermittelt. Diese lautet:

$$E_{corr}(Y \rightarrow X) = \frac{X^3 E_{corr}(X) - Y^3 E_{corr}(Y)}{X^3 - Y^3} \quad (4.13)$$

### He<sub>2</sub>

Interessant ist ein direkter Vergleich der Ergebnisse von DFT-SAPT mit denen von MB-SAPT, die in Tabelle (Tab. 4.3) gegenübergestellt sind; es konnte in demselben dimerzentrierten Satz von 147 Funktionen (DC147, „*dimer centered*“ gerechnet werden, der bei Korona et. al. [92] zur Anwendung gekommen ist.

Es fällt auf, dass der Austauschdispersionsbeitrag beim kleinsten He-He-Abstand im Rahmen der MB-SAPT-Methode durch die  $S^2$ -Näherung viel deutlicher, um 23,5 % überschätzt wird, während die aus DFT-SAPT(hevxc) erhaltenen Werte nur um 0,2 % voneinander abweichen. Dagegen stimmen bei

R[ $a_0$ ]	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}(S^2)$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}(S^2)$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}(S^2)$
3.0	6014.92	5956.96	411.99	392.83	145.61	145.88
3.0 <sup>a</sup>	6079.11	6005.64	430.46	420.53	153.14	189.19
4.0	586.43	585.78	23.00	22.86	22.34	22.33
4.0 <sup>a</sup>	586.89	585.71	24.24	24.11	21.75	23.07
5.0	53.34	53.33	1.296	1.296	2.764	2.764
5.0 <sup>a</sup>	53.271	53.257	1.390	1.388	2.630	2.669
5.6	12.35	12.35	0.237	0.235	0.750	0.750
5.6 <sup>a</sup>	12.332	12.331	0.254	0.254	0.710	0.715
6.0	4.62	4.62	0.0756	0.0756	0.310	0.310
6.0 <sup>a</sup>	4.612	4.612	0.082	0.082	0.293	0.294

Tabelle 4.3: He<sub>2</sub>,DFT-SAPT(hexvc)/DC147; a: Angaben aus [92]

den anderen Beiträgen die relativen Abweichungen auch bei dem Abstand von 3,0  $a_0$  recht gut überein: mit MB-SAPT betragen diese 1,2 % für  $E_{exch}^{(1)}$  und 2,4 % für  $E_{exch-ind}^{(2)}$ , während mit DFT-SAPT 1,0 % bzw. 4,7 % erhalten werden.

## Ar<sub>2</sub>

Für das Argon-Dimer (Abb. 4.14) kann ein betragsmäßig wesentlich größerer Dispersionsbeitrag erwartet werden. Interessant ist der Vergleich der Ergebnisse des asymptotischen korrigierten PBE0-Funktional mit denen aus einer Brueckner-Coupled-Cluster-Doubles konstruierten ZMP-Potentials erhaltenen; man findet ein stärker von 1 abweichendes  $E(S^2)/E$ -Verhältnis für die ZMP-Resultate. Zu vermuten ist, dass die etwas ausgeprägtere Abweichung der mit dem ZMP-Potential erhaltenen Austauschbeiträge auf die etwas diffusere Referenzdichte zurückgeht, aus der das ZMP-Potential konstruiert wurde, im Vergleich zu derjenigen, welche das PBE0AC-Funktional liefert.

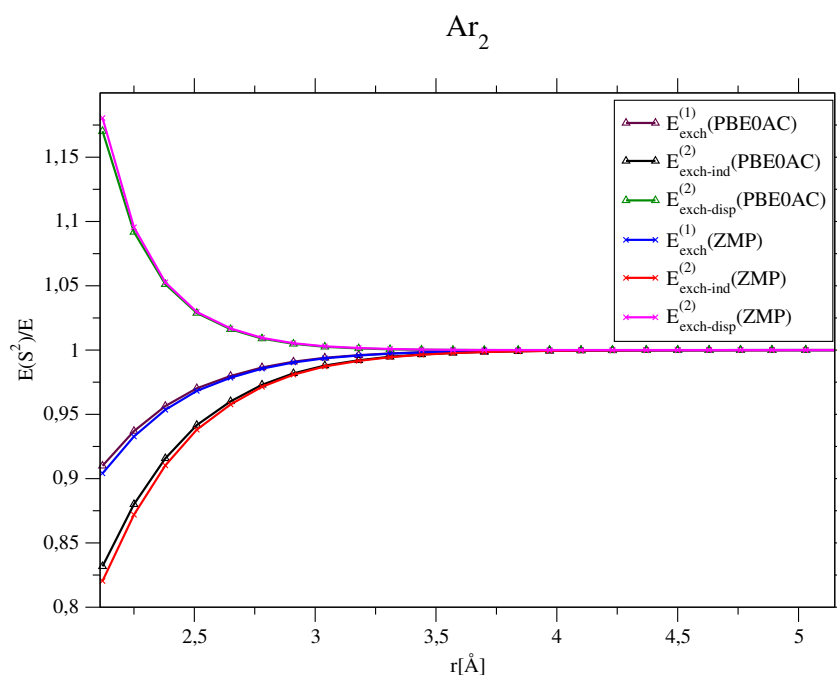


Abbildung 4.14: Verhältnisse  $E(S^2)/E$  für  $\text{Ar}_2$ , DFT-SAPT(PBE0AC,ZMP)/aug-cc-pV5Z

### $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$

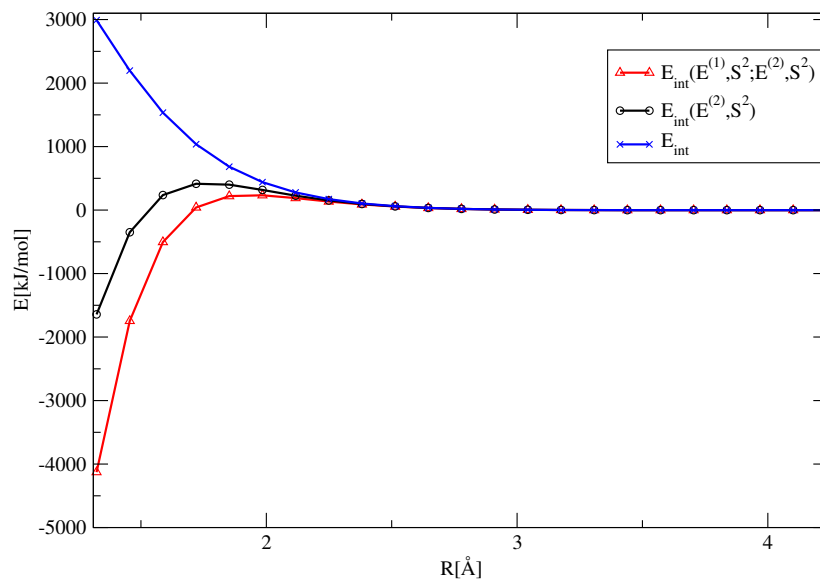
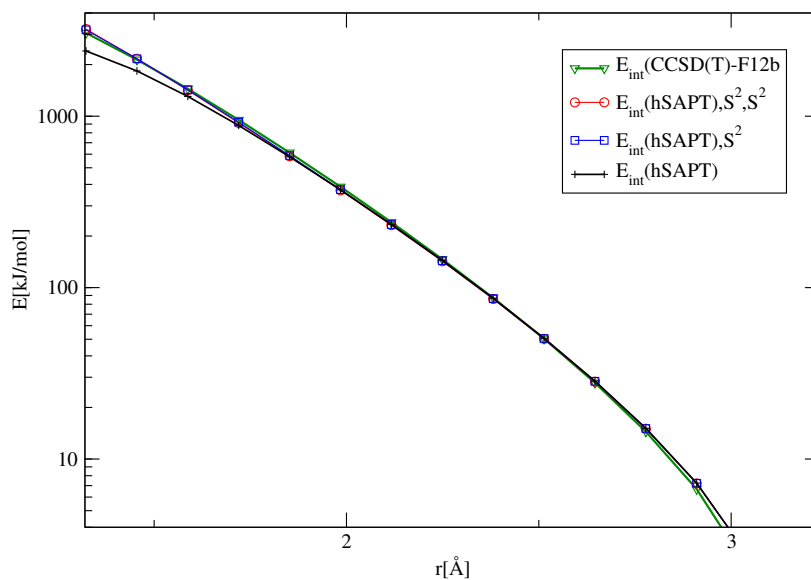
Anhand dieses Systems (vgl. Abb. 4.3) lässt sich zeigen, dass durch die implizite Korrektur des  $S^2$ -Fehlers durch den  $\delta(\text{HF})$ -Beitrag auch im stark repulsiven Bereich zumindest qualitativ richtige Potentiale erhalten werden können.

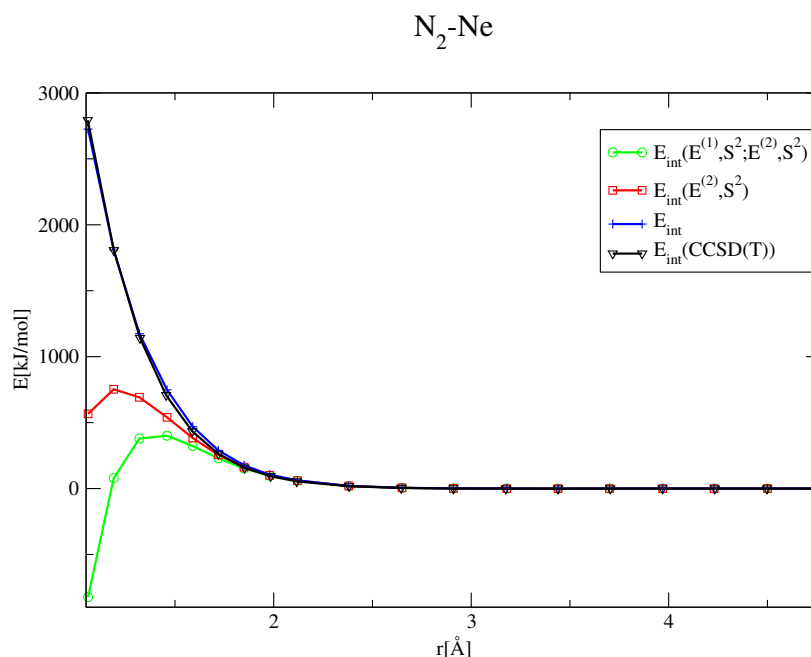
(Abb. 4.16) zeigt die hSAPT-Potentialfunktionen im repulsiven Ast auf einer logarithmischen Skala.

Das Minimum der CCSD(T)-Potentialfunktion liegt tiefer als das des hSAPT-Potentials, jedoch kreuzt die CCSD(T)-Potentialkurve die hSAPT-Kurve im Bereich zwischen 2,0 und 2,5 Å und ist bei sehr kleinen Abständen deutlich repulsiver als hSAPT ohne  $S^2$ -Näherung. Die Abweichungen der hSAPT-Potentiale mit  $S^2$ -Näherung von CCSD(T) sind dagegen deutlich geringer.

### $\text{N}_2-\text{Ne}$

In allen bisher untersuchten Systemen ist gefunden worden, dass die Anwendung der  $S^2$ -Näherung bei der Austauschdispersionsenergie entgegen der Intuition zu repulsive Potentiale liefert, wobei in einigen Fällen beobachtet wurde,

H<sub>2</sub>O-ArAbbildung 4.15: Potentiale für H<sub>2</sub>O-Ar, DFT-SAPT(PBE0AC)/aV5ZH<sub>2</sub>O-ArAbbildung 4.16: Potentialfunktionen hSAPT/aug-cc-pV5Z und CCSD(T)-F12/aug-cc-pV5Z für Ar-H<sub>2</sub>O

Abbildung 4.17: Potential für  $N_2$ -Ne, DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pV5Z

dass  $E_{exch-disp}^{(2)}$  ein Maximum durchläuft und dann zu kleineren Abständen hin abfällt. Mit  $H_2O$ -Ar ist sogar ein Beispiel gefunden worden mit negativem  $E_{exch-disp}^{(2)}$  bei genügend kleinen intermonomeren Abständen; zu einer möglichen Interpretation dieses Phänomens sei auf die Diskussion in Abschnitt 4.3.1 verwiesen. Es wurde versucht, ein weiteres System, an dem ein solches Verhalten sowie unphysikalische anziehende Potentiale bei kleinen Abständen zu beobachten sind, zu konstruieren nach dem Rezept, in die Bindung eines zweiatomigen Moleküls ein Edelgasatom einzuschieben. Die Potentiale der mit  $S^2$ -genäherten Austauschkorrekturen in erster und zweiter sowie nur in zweiter Ordnung zeigen unphysikalisches Verhalten (vgl. Abb. 4.17), während mit den jeweiligen nichtapproximierten ein Potential erhalten wird, welches sich von dem aus supermolekularem CCSD(T) erhaltenen nur unwesentlich unterscheidet. Zu beachten ist allerdings wiederum, dass im Gegensatz zu jenem  $E_{int}$ (SAPT) nicht die Induktionsenergien höherer Ordnung enthält, so dass die gute Übereinstimmung auch durch zufällige Fehlerkompensation zustande gekommen sein könnte. Deshalb sollen im Diagramm (Abb. 4.18) auch die verschiedenen approximierten  $E_{int}$ (hSAPT) der als Referenz dienenden supermolekularen CCSD(T)-Wechselwirkungsenergie gegenübergestellt werden. Auch für  $N_2$ -Ne erzielt man durch Hinzunahme der  $\delta$ (HF)-Abschätzung zur reinen DFT-SAPT-Wechselwirkungsenergie eine Berichtigung des unphysika-

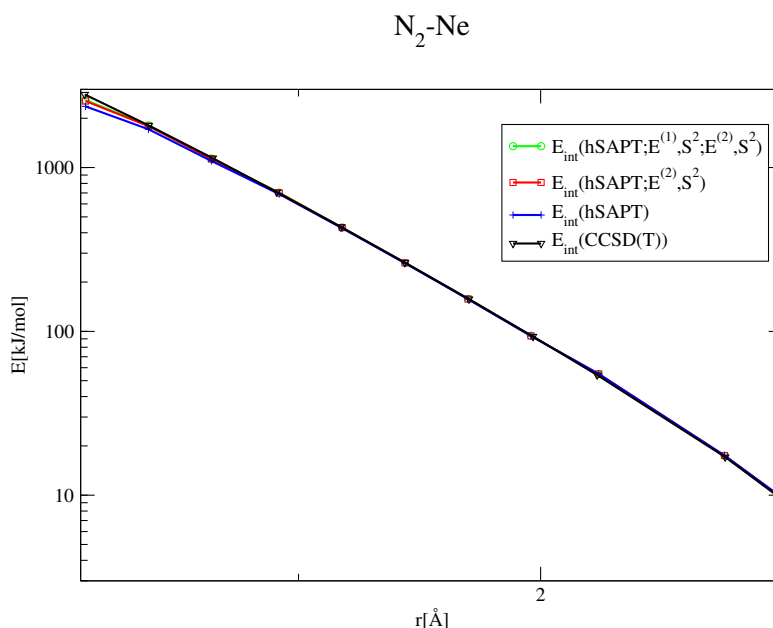


Abbildung 4.18: Potential für N<sub>2</sub>-Ne, hSAPT/aug-cc-pV5Z, CCSD(T)/aug-cc-pV5Z

lischen Potentials, welches mit S<sup>2</sup>-Näherung in 2. Ordnung berechnet wurde. Man findet wie in dem vorherigen Beispiel (H<sub>2</sub>O)-Ar, dass gerade  $E_{int}(\text{hSAPT})$  ohne S<sup>2</sup>-Approximation die größte Abweichung von  $E_{int}(\text{CCSD(T)})$  aufweist, die jedoch relativ gesehen etwas geringer ausfällt. Der Vergleich mit H<sub>2</sub>O-Ar zeigt nämlich, dass der S<sup>2</sup>-Fehler bei der Wechselwirkungsenergie von  $E_{int} \approx 3000$  kJ/mol bei N<sub>2</sub>-Ne noch deutlich kleiner ist mit  $E_{int}(S^2, E^{(2)}) \approx 500$  kJ/mol gegenüber  $E_{int}(S^2, E^{(2)}) \approx -1500$  kJ/mol für H<sub>2</sub>O-Ar, ebenfalls bei  $E_{int} \approx 3000$  kJ/mol.

### Li<sup>+</sup>F<sup>-</sup> und (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

Abschließend soll noch dargestellt werden, welches relative Gewicht die Austauschbeiträge der zweiten Ordnung im Vergleich zu  $E_{exch}^{(1)}$  bei verschiedenen Abständen besitzen.

Diagramm (Abb. 4.19) zeigt exemplarisch das exponentielle Abfallen der Austauschenergie 1. Ordnung mit zunehmendem Abstand, was die unmittelbare Abhängigkeit dieser von der gegenseitigen Durchdringung der Ladungsdichten widerspiegelt. Hingegen ist das Verhalten der Austauschkorrekturen  $E_{exch-ind}^{(2)}$  und  $E_{exch-disp}^{(2)}$  weniger klar, was in Diagramm (Abb. 4.20) deut-



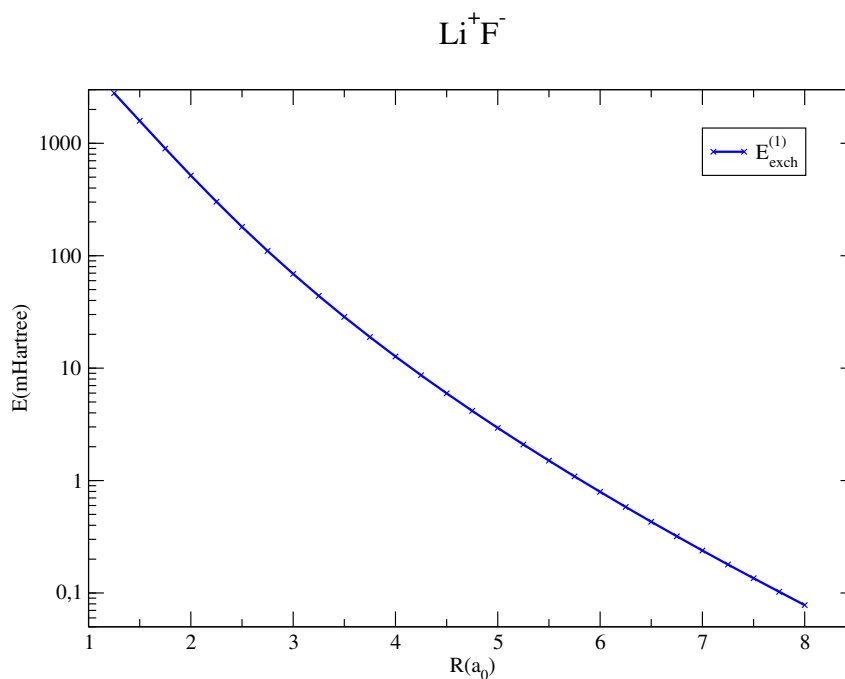


Abbildung 4.19: Darstellung der Austauschenergie 1.Ordnung für  $\text{Li}^+\text{F}^-$  auf einer logarithmischen Skala

lich wird. Einerseits wird der Austauschanteil der Wechselwirkung im ionisch aufgebauten Molekül  $\text{LiF}$  durch  $E_{\text{exch}}^{(1)}$  und  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$  dominiert, während andererseits die Austauschkorrektur zur Dispersionsenergie erwartungsgemäß fast keine Rolle spielt. Die Austauschinduktionsenergie fällt in dem betrachteten Bereich von Monomerabständen zudem eher wie  $\sim R \exp^{-aR}$ ; die sehr starke „Verzerrung“ der Ladungsverteilung durch die Ladung des Kations  $\text{Li}^+$  ist der wahrscheinliche Grund für den mit größer werdendem Abstand steigenden Anteil von  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$  an der gesamten Austauschenergie.

Bei  $(\text{H}_2\text{O})_2$  ist das Verhältnis  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}/E_{\text{exch}}^{(1)}$  im betrachteten Abstandsbereich für größer werdende Abstände monoton ansteigend,  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}/E_{\text{exch}}^{(1)}$  dagegen monoton abfallend; das kompliziertere Verhalten der Beiträge zweiter Ordnung kann wiederum darauf zurückgeführt werden, dass sowohl bei Induktion wie auch Dispersion Effekte wirksam sind, die mit einer Verschiebung von Ladungsdichte verbunden sind. Außerdem ist wegen des mit  $\sim 1/R^2$  abfallenden Potentials eines elektrischen Dipolfeldes das Minimum der Funktion  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}/E_{\text{exch}}^{(1)}$ , falls ein solches existiert, bei einem wesentlich größeren Monomerabstand zu erwarten als im Beispiel  $\text{Li}^+\text{F}^-$ .

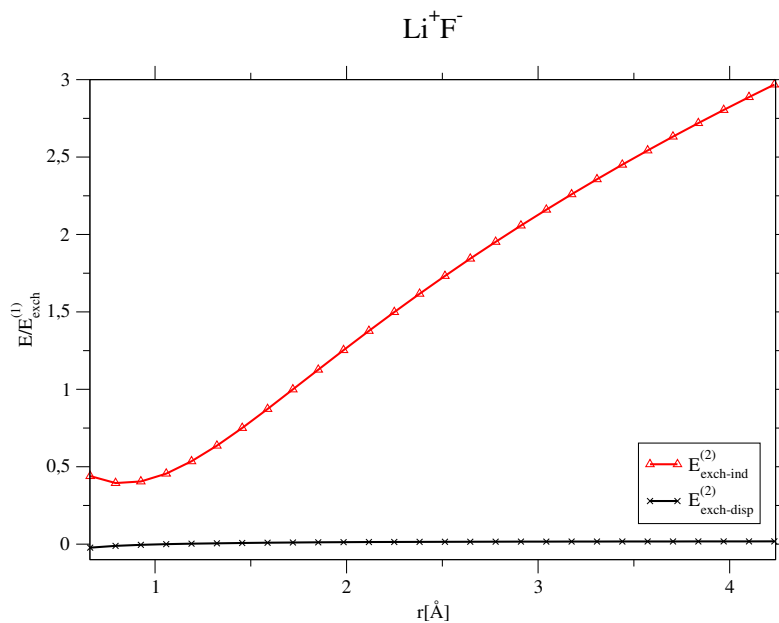


Abbildung 4.20: Verhältnis der Austauschkorrekturen  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$  und  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}$  zu  $E_{\text{exch}}^{(1)}$  für  $\text{Li}^+\text{F}^-$

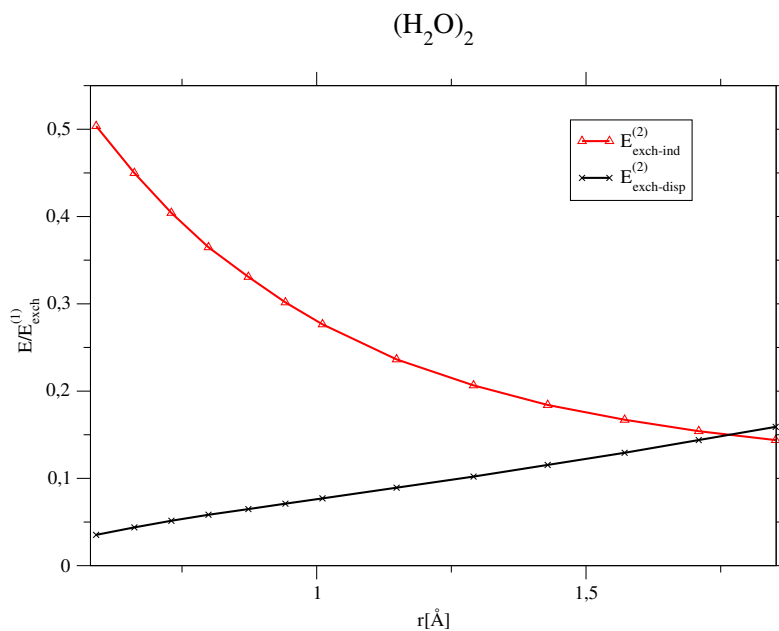


Abbildung 4.21: Verhältnis der Austauschkorrekturen  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$  und  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}$  zu  $E_{\text{exch}}^{(1)}$  für  $(\text{H}_2\text{O})_2$

### 4.3.1 Diskussion

Mit den nichtapproximierten Austauschkorrekturen sind die Eigenschaften der Hybrid-SAPT-Methode bei kurzen Abständen zwischen den Monomeren untersucht worden; wie bereits bei der HF-SAPT-Methode erhält man in solchen Situationen für  $E_{exch-disp}^{(2)}$  Energiewerte, die zu stärker anziehenden oder weniger repulsiven Potentialen führen als bei Anwendung der SEA. Eine Möglichkeit der Interpretation dieses Umstandes liegt darin, dass die Dispersion ein Korrelationseffekt ist, der die Wahrscheinlichkeit für Elektronenverteilungen erhöht, die anziehenden Anordnungen fluktuierender Dipole entsprechen. Nun ist für  $\text{He}_2$  dargelegt worden [107], dass die Dispersionswellenfunktion im Bereich zwischen den Monomeren einen Coulomb-Cusp aufweist, was dort zu einer Verminderung der Paardichte führt. Unvollständige Antisymmetrisierung der Wellenfunktion durch die SEA unterschätzt also die Reduzierung der Verletzung des Pauli-Prinzips durch eben diesen Coulomb-Cusp und ist damit gleichbedeutend zu einer Überschätzung des Beitrags  $E_{exch-disp}^{(2)}$ , welcher in manchen Fällen in der nichtapproximierten Form negative Werte annehmen kann. Desweiteren kann es vorkommen, dass „reines“ SAPT mit SEA in zweiter Ordnung unphysikalische, d.h. bei sehr kurzen Molekülabständen anziehende Potentialfunktionen ergeben kann. Dieser offensichtliche Fehler kann berichtigt werden durch Hinzufügen der  $\delta(\text{HF})$ -Abschätzung, wodurch DFT-SAPT Potentiale von vergleichbarer Qualität wie supermolekulares CCSD(T) liefert. Im stark repulsiven Zweig geht das Verhältnis  $E_{exch-disp}^{(2)}/E_{exch}^{(1)}$  gegen null bzw. zeigt einen Nulldurchgang, gleichzeitig weicht die hSAPT-Potentialfunktion ohne SEA in diesem Bereich noch stärker von der als Referenz betrachteten CCSD(T)-Potentialfunktion ab als diejenige mit SEA. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Anwendbarkeit von hSAPT aus mehreren Gründen hier eigentlich nicht mehr gewährleistet ist: die Abschätzung der höheren Ordnung auf unkorreliertem Niveau reicht nicht mehr aus und der unphysikalische Landshoff-Term  $\Delta_0$  fällt aufgrund seiner  $S^4$ -Abhängigkeit stärker ins Gewicht. Es fehlen außerdem die Dispersionsbeiträge in höheren Ordnungen, die zumindest teilweise in supermolekularen CC-Wechselwirkungsenergien enthalten sind.

# Kapitel 5

## Nichtadditive Dreikörperereffekte

### 5.1 Formulierung

Die Erweiterung auf den Fall mit mehreren, im Prinzip beliebig vielen Monomeren ist im neu vorgestellten Formalismus für die Austauschbeiträge nun einfach durchzuführen. Da in intermolekularer Störungstheorie zweiter Ordnung höchstens Dreikörperwechselwirkungen im eigentlichen Sinne, d. h. ohne Berücksichtigung der Austauschkorrekturen, vorkommen, sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit lediglich diese behandelt werden. Darüber hat sich gezeigt, dass Vierkörperereffekte mit einem Anteil von etwa einem Prozent an der Gesamtwechselwirkungsenergie nur eine untergeordnete Rolle spielen [108], außer möglicherweise in Phasen bei sehr hohen Drücken.

In dritter Ordnung Störungstheorie ließe sich prinzipiell mit der Kenntnis der Störwellenfunktionen erster Ordnung, das Wigner'sche  $(2n+1)$ -Theorem [109] ausnutzend, auch der sogenannte Axilrod-Teller-Dispersionsterm [110] herleiten, welcher die Wechselwirkung dreier fluktuierender Dipole repräsentiert. Darauf wurde jedoch verzichtet, da auf diese Weise nicht die zugehörige Austauschkorrektur gewonnen werden kann, an der wir hauptsächlich interessiert sind.

#### 5.1.1 Dreikörper-Austauschbeitrag 1.Ordnung

Der Ausdruck für diesen Beitrag ist in der Literatur bekannt und wurde im Zusammenhang mit der Herleitung der nicht  $S^2$ -approximierten Form von  $E_{exch}^{(1)}$  gegeben. Da die Herleitung für  $E_{exch}^{(2)}$  auf sehr ähnliche Weise erfolgt, soll das Ergebnis [83] an dieser Stelle kurz nachvollzogen werden.

Der intermolekulare Störoperator hat für drei wechselwirkende Fragmente

die Form

$$\hat{V} = \hat{V}^{AB} + \hat{V}^{AC} + \hat{V}^{BC} \quad (5.1)$$

Mit der Grundzustandswellenfunktion als Produkt angesetzt

$$\Phi^0 = \varphi_A^0 \varphi_B^0 \varphi_C^0 \quad (5.2)$$

folgt dann

$$E_{exch}^{(1)}[2+3;3] = \frac{\langle \Phi^0 | \hat{V} \mathcal{A} | \Phi^0 \rangle}{\langle \Phi^0 | \mathcal{A} | \Phi^0 \rangle} - \sum_{A<B} E_{el}^{(1)}(AB) \quad (5.3)$$

Durch Differenzbildung erhält man dann

$$E_{exch}^{(1)}[3;3] = E_{exch}^{(1)}[2+3;3] - \sum_{A<B} E_{exch}^{(1)}[2;3](AB) \quad (5.4)$$

Hierbei bedeutet  $E_{exch}^{(1)}[2;3](AB)$  den Dimerbeitrag  $E_{exch}^{(1)}$  des Subsystems A-B gerechnet im vollen Trimerbasissatz.

### 5.1.2 Dreikörper-Induktion

Die Induktionsenergie enthält den einzigen eigentlichen nichtadditiven Mehrkörperterm in zweiter Ordnung Störungstheorie. Nach Einsetzen des Störpotentials ergibt sich:

$$E_{ind,A}^{(2)}(B+C) = -\langle \Phi^0 | (\hat{V}^{AB} + \hat{V}^{AC} + \hat{V}^{BC}) \hat{R}_0^A (\hat{V}^{AB} + \hat{V}^{AC} + \hat{V}^{BC}) | \Phi^0 \rangle \quad (5.5)$$

Nach Einführung einer Orbitaldarstellung und der uncoupled oder coupled HF/KF-Näherung folgt in einem Zwischenschritt

$$E_{ind,A}^{(2)}[2+3;3](B+C) = (\mathcal{C}_{ia}^B + \mathcal{C}_{ia}^C)(B_{ia}^v + C_{ia}^v), \quad (5.6)$$

so dass der Dreikörperbeitrag für ein Monomer A die Form

$$E_{ind,A}^{(2)}[3;3] = \mathcal{C}_{ia}^B C_{ia}^v + \mathcal{C}_{ia}^C B_{ia}^v \quad (5.7)$$

erhält.

Während die Auswertung dieses Ausdrucks keine Probleme bereitet, ist die Situation bei der dazugehörigen Austauschkorrektur eine völlig andere, da der

Hauptteil dieser von dritter Ordnung im Überlappungsintegral ist, was einer zyklischen Vertauschung von drei Elektronen unter den Monomerfragmenten entspricht. Entsprechende Formeln sind in der Literatur bekannt [111] [112], aber sehr unhandlich. Dagegen kann mit Vorteil die in Kapitel 3 eingeführte neue Formulierung angewendet werden, da die für die neu hinzukommenden Zweielektronenintegrale der Art  $\langle ik|\tilde{a}s\rangle$  benötigten modifizierten virtuellen Orbitale lediglich die Invertierung der Trimerüberlappungsmatrix mit den zusätzlichen Blöcken AC und BC erfordern. Anwendung der in Anhang A beschriebenen Zerlegung der Kofaktoren mit derselben Definition modifizierter virtueller Orbitale führt zu neuen Zwischengrößen, die für Anregungen an Monomer A notiert werden können als (siehe Gl. 3.26-3.28):

$$\begin{aligned}\overline{BC}_{i'a} &= \tilde{B}_{i'a} + \tilde{C}_{i'a} + \sum_{n \in B,C} \sum_r \left[ 2(\widetilde{nr|i'a}) - (\widetilde{na|i'r}) \right] D_{rn} \\ \overline{AB}_{ka} &= \tilde{A}_{ka} + \tilde{B}_{ka} + \sum_{n \in A,B} \sum_r \left[ 2(\widetilde{nr|ka}) - (\widetilde{na|kr}) \right] D_{rn} \\ \overline{AC}_{ja} &= \tilde{A}_{ja} + \tilde{C}_{ja} + \sum_{n \in A,C} \sum_r \left[ 2(\widetilde{nr|ja}) - (\widetilde{na|jr}) \right] D_{rn}\end{aligned}\quad (5.8)$$

Für Anregungen an den anderen Monomeren sind die Indices der jeweiligen virtuellen Orbitale entsprechend zu ersetzen. Wiederum bedeuten die Indices  $i, j, k$  besetzte,  $a, b, c$  virtuelle Orbitale an den Monomeren A, B und C,  $r$  und  $n$  besetzte Orbitale an allen bzw. den angegebenen Monomeren, sowie  $v$  virtuelle Orbitale an beliebigen Monomeren. Die Matrixelemente  $\Omega_{rv}$  erhält man demzufolge nach

$$\Omega_{rv} = \sum_k \overline{AB}_{kv} D_{rk} + \sum_j \overline{AC}_{jv} D_{rj} + \sum_{i'} \overline{BC}_{i'v} D_{ri'} \quad (5.9)$$

Mit deren Hilfe lässt sich die gesamte Zwei- und Dreikörperinduktionsenergie zweiter Ordnung in spinsummierter Form schreiben als:

$$E_{IND}^{(2)}[2+3;3] = 2 \sum_{ia} c_{ia}^{B+C} \Omega_{ia} + 2 \sum_{jb} c_{jb}^{A+C} \Omega_{jb} + 2 \sum_{kc} c_{kc}^{A+B} \Omega_{kc} \quad (5.10)$$

wobei die Anregungsamplituden zusammengesetzt sind nach

$$c_{ia}^{B+C} = c_{ia}^B + c_{ia}^C, \text{ etc.} \quad (5.11)$$

Die Extraktion von  $E_{exch-ind}^{(2)}[3;3]$  ist ganz analog zu  $E_{exch}^{(1)}$  durch Differenzbildung möglich,

$$E_{IND}^{(2)}[3;3] = E_{IND}^{(2)}[2+3;3] - \sum_{A<B} \left\{ E_{ind}^{(2)}[2;3](AB) + E_{exch-ind}^{(2)}[2;3](AB) \right\},$$

$$(5.12)$$

schließlich gefolgt von

$$E_{exch-ind}^{(2)}[3; 3] = E_{IND}^{(2)}[3; 3] - E_{ind}^{(2)}[3; 3]. \quad (5.13)$$

### 5.1.3 Dreikörper-Dispersion

Der reine Dispersionsterm zweiter Ordnung ist paarweise additiv, so dass nur die wie stets nichtadditive Austauschkorrektur für den Mehrkörperfall implementiert werden muss. Der Ausdruck hierfür entspricht vollkommen dem des Mehrkörper-Austauschinduktionsbeitrages:

$$E_{exch-disp}^{(2)}[3; 3] = E_{DISP}^{(2)}[2+3; 3] - \sum_{A < B} \left\{ E_{disp}^{(2)}[2; 3](AB) + E_{exch-disp}^{(2)}[2; 3](AB) \right\} \quad (5.14)$$

Wiederum ergibt sich algebraisch

$$E_{DISP}^{(2)}[2+3; 3] = 2\Gamma_{ia,jb}t_{ia,jb} + 2\Gamma_{ia,kc}t_{ia,kc} + 2\Gamma_{jb,kc}t_{jb,kc} \quad (5.15)$$

mit Hilfe der entsprechend konstruierten  $\Omega_{rv}$  für den Mehrkörperfall aufgebauter  $\Gamma_{rv,r'v'}$ . In ihrer erweiterten Form nehmen sie folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ia,jb} &= 2\Omega_{ia}T_{jb} + 2\Omega_{jb}T_{ia} - \Omega_{ja}T_{ib} - \Omega_{ib}T_{ja} \\ &+ \sum_{i'} \sum_{j'} \left[ -2(\widetilde{i'a|j'b}) + (\widetilde{i'b|j'a}) \right] D_{ii'}D_{jj'} \\ &+ \sum_{i'} \sum_{j'} \left[ (\widetilde{i'a|j'b}) - 2(\widetilde{i'b|j'a}) \right] D_{ij'}D_{ji'} \\ &+ \sum_{i'} \sum_k \left[ -2(\widetilde{i'a|kb}) + (\widetilde{i'b|ka}) \right] D_{ii'}D_{jk} \\ &+ \sum_{i'} \sum_k \left[ (\widetilde{i'a|kb}) - 2(\widetilde{i'b|ka}) \right] D_{ik}D_{ji'} \\ &+ \sum_{j'} \sum_k \left[ -2(\widetilde{j'a|kb}) + (\widetilde{j'b|ka}) \right] D_{ij'}D_{jk} \\ &+ \sum_{j'} \sum_k \left[ (\widetilde{j'a|kb}) - 2(\widetilde{j'b|ka}) \right] D_{ik}D_{jj'}, \end{aligned} \quad (5.16)$$

mit geeigneten Ersetzungen der Indices für virtuelle Orbitale an den anderen Monomeren.

Für die gesamte Dreikörperwechselwirkungsenergie bis zweiter Ordnung SAPT ergibt sich somit aus den Definitionen Gln. (5.4), (5.7), (5.13) und (5.14):

$$E_{int}^{SAPT}[3, 3] = E_{exch}^{(1)}[3, 3] + E_{ind}^{(2)}[3, 3] + E_{exch-ind}^{(2)}[3, 3] + E_{exch-disp}^{(2)}[3, 3] \quad (5.17)$$

## 5.2 Stand der Forschung

Die symmetrieadaptierte Störungstheorie ist bereits von anderen Autoren [113] auf den Mehrkörperfall erweitert worden, wobei die Austauschkorrekturen unter Rückgriff auf Potenzreihenentwicklungen nach dem Überlappungsintegral ausgedrückt wurden. Es wurde gefunden, dass für  $E_{exch}^{(1)}[3, 3]$  die Terme von dritter Ordnung in  $S$  den Hauptteil der Austauschenergie enthalten, falls die wechselwirkenden Partner in ringförmiger Anordnung mit gleichen Abständen vorliegen, bei stärker asymmetrischer Anordnung aber der quadratische Term  $\sim S^2$  dominiert. Der Term  $\sim S^4$  wurde für das System  $(\text{H}_2\text{O})_3$  in der Konfiguration *uud* als im wesentlichen vernachlässigbar klein eingestuft [21], erreicht aber für  $\text{Ar}_2\text{HF}$  etwa 10% von  $O(S^2)$ .

Bei der Diskussion des (unphysikalischen) Landshoff-Terms ist den Ergebnissen von Lotrich, Jankowski und Szalewicz [18] zu entnehmen, dass dieser eine ähnliche Größenordnung hat wie die Komponente  $E_{exch}^{(1)}[3, 3](S^4)$  und daher in den meisten Situationen nicht berücksichtigt werden zu braucht, allerdings weisen die Autoren daraufhin, dass in Edelgasaggregaten vor allem in linearer Anordnung dieser Term signifikant werden kann.

Die Austauschbeiträge  $E_{exch-ind}^{(2)}$  und  $E_{exch-disp}^{(2)}$  geben Lotrich, Jankowski und Szalewicz bis zur Ordnung  $\sim S^3$  an. Die beiden Teilordnungen  $\sim S^2$  und  $\sim S^3$  weisen wie bei  $E_{exch}^{(1)}[3, 3]$  unterschiedliche Vorzeichen auf und können in Situationen mit kleinen Molekülabständen betragsmäßig ähnlich sein. In solchen Fällen kann vermutet werden, dass eine  $(S^2+S^3)$ -Näherung zur Berechnung von  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  und  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$  nicht mehr ausreicht.

## 5.3 Ergebnisse

### 5.3.1 Technische Details

Die HF-SAPT-Rechnungen sowohl für das gesamte Aggregat, die Dimerfragmente sowie die Monomere wurden jeweils im vollen trimerzentrierten Basissatz durchgeführt. Mit Ausnahme des  $\text{He}_3$ , für das die bereits im vorherigen Kapitel eingesetzte ET351-Basis angewendet wurde, sind alle anderen



Resultate mit dem aug-cc-aVQZ-Basissatz erhalten worden. Für die Systeme  $\text{He}_3$  [114] und  $\text{Ar}_3$  [113] sind in den von den Autoren Lotrich und Szalewicz verwendeten Basissätzen von Partridge [115][116] mit den Kontraktionen  $[16s5p3d2f] \rightarrow (7s5p3d2f)$  (im folgenden bezeichnet als CP51) für He sowie für Ar  $[21s15p2d1f] \rightarrow (8s5p2d1f)$  (im folgenden bezeichnet als CP40) zusätzlich Rechnungen durchgeführt worden, ebenso in den Literaturbasissätzen für  $(\text{H}_2\text{O})_3$  ([21], hier bezeichnet als CP147) und für  $\text{Ar}_2(\text{HF})$  ([18], hier bezeichnet als CP100). Bei der Diskussion der  $(S^2 + S^3)$ -Näherung mit Hilfe den in der Literatur vorgestellten Ergebnisse für die Austauschinduktionsenergie  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$  und Austauschdispersionsenergie  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}$  ist zu beachten, dass diese in der Regel im *uncoupled*(=„u“-)-HF-Schema berechnet wurden, während im Rahmen dieser Arbeit für die erstere nur das *coupled*(=„c“-)-HF-Schema verwendet wurde. Daher werden in diesen Fällen genäherte(=„u-sk“) *uncoupled*-HF-Austauschinduktionsenergien durch Umkehrung der in vielen Arbeiten verwendeten Skalierungsformel [117] berechnet. In dieser Form lautet sie:

$$E_{\text{exch-ind}}^{(2)}(S^\infty, \text{u-sk}) = E_{\text{exch-ind}}^{(2)}(S^\infty, \text{c}) \frac{E_{\text{ind}}^{(2)}(\text{u})}{E_{\text{ind}}^{(2)}(\text{c})} \quad (5.18)$$

Die Austauschdispersionsenergie konnte dagegen im Rahmen dieser Arbeit sowohl im *coupled*- als auch im *uncoupled*-Formalismus berechnet werden. Da jedoch in allen in der Literatur vorgestellten HF-SAPT-Rechnungen für diesen Beitrag nur im *uncoupled*-Schema erhaltene Ergebnisse angegeben wurden, bleiben die entsprechenden CPHF-Resultate in unkorrelierten Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit unberücksichtigt.

Analog zu den Zweikörperbeiträgen kann zur Abschätzung der Induktionsenergiekorrekturen in den höheren Ordnungen für drei miteinander wechselwirkende Monomerfragmente  $\delta(\text{HF})[3,3]$  definiert werden:

$$\delta(\text{HF})[3,3] = E_{\text{int}}(\text{HF})[3,3] - E_{\text{exch}}^{(1)}[3,3] - E_{\text{ind}}^{(2)}[3,3] - E_{\text{exch-ind}}^{(2)}[3,3] \quad (5.19)$$

DFT-SAPT-Rechnungen wurden zusätzlich durchgeführt für  $\text{He}_3$ ,  $\text{Ar}_3$  und  $(\text{H}_2\text{O})_3$ ; die benötigten Kohn-Sham-Orbitale für He wurden erhalten mit dem hevxc-Austauschkorrelationspotential, für Ar mit dem bereits für die Untersuchungen an  $\text{Ar}_2$  verwendeten ZMP-xc-Potential und für  $(\text{H}_2\text{O})_3$  mit Hilfe eines asymptotisch korrigierten PBE0AC-Funktional. Die Berechnung der Responseeigenschaften erfolgte für die Edelgase mit einem reinen ALDA-Kernel [100], während für  $\text{H}_2\text{O}$  ein Hybridkernel mit 75 % ALDA und 25 % Hartree-Fock-Austausch verwendet wurde. Die nichtadditiven Austauschdispersionsbeiträge wurden sowohl im *uncoupled*-Schema berechnet mit den in (2.112) angegebenen Ausdrücken für die Anregungsamplituden, als auch im *coupled*-KS-Schema, was hinsichtlich eines Vergleichs der Gesamtwechselwirkungsenergien

Tabelle 5.1: He<sub>3</sub>(gleichseitiges Dreieck mit Seitenlänge R), HF-SAPT/CP51, Energien in  $\mu\text{H}$ ; <sup>a</sup>: Lit. [114], c: coupled, u: uncoupled, u-sk: uncoupled-skaliert

R[a <sub>0</sub> ]	4.0	5.0	5.6	6.0	7.0	8.0
$E_{exch}^{(1)}[3,3](S^\infty)$	-193.306	-6.44055	-0.78545	-0.18952	-0.00516	-0.00013
$E_{exch}^{(1)}[3,3](S^2+S^3+S^4)^a$	-191.9	-6.436	-0.785	-0.190	-0.0051	-0.0001
$E_{ind}^{(2)}[3,3](c)$	-3.39566	-0.0616	-0.00529	-0.00101	-0.00002	0.0
$E_{ind}^{(2)}[3,3]^a(u)$	-2.0	-0.034	-0.003	-0.001	-0.000	0.0
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^\infty, c)$	5.34421	0.1449	0.01509	0.00328	0.00007	0.0
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^\infty, u-sk)$	3.148	0.08	0.008	0.00325		
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^2+S^3, u)^a$	0.4	0.048	0.006	0.001	0.000	0.0
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, c)$	21.668	1.3246	0.23465	0.07301	0.00385	0.0002
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, u)$	21.1977	1.399	0.248	0.0550318	0.0028759	0.0001476
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^2+S^3, u)^a$	16.0	1.003	0.177	0.055	0.0029	0.001

mit supermolekularem counterpoise-korrigiertem CCSD(T) sinnvoll ist. Zu diesem Zweck wird analog wie bei den Zweikörperwechselwirkungen eine Hybrid-SAPT-Wechselwirkungsenergie definiert mit Hilfe von Ausdruck (5.17):

$$E_{int}^{hSAPT}[3,3] = E_{int}^{DFT-SAPT}[3,3] + \delta(\text{HF})[3,3] \quad (5.20)$$

### 5.3.2 He<sub>3</sub>

Erst in neuerer Zeit konnte nachgewiesen werden [118], dass He<sub>2</sub> als van-der-Waals-Molekül mit einem Bindungsabstand von etwa 50 Å existiert. Für das Isotop <sup>4</sup>He, welches ein Boson ist, sollten unendlich viele gebundene Zustände für das Trimer He<sub>3</sub> existieren [119], auch dann, wenn die Bindungsenergie des Dimers gegen Null geht. Tatsächlich konnte die Existenz des Trimers He<sub>3</sub> von Schöllkopf und Toennies nachgewiesen werden, allerdings ohne dass die Autoren nähere Angaben zur mittleren Bindungslänge machen konnten. Zum Vergleich dienen bei der vorliegenden Untersuchung die Ergebnisse von Podeszwa und Szalewicz [19]. Der Hauptteil der (negativen) Dreikörperwechselwirkungsenergie ist in  $E_{exch}^{(1)}$  enthalten; die Autoren heben darüber hinaus die Bedeutung der Dispersionsbeiträge dritter und vierter Ordnung hervor, allerdings sind die zugehörigen Austauschkorrekturen bisher nicht implementiert worden.

### HF-SAPT

Zwecks einer Diskussion der bisher verwendeten  $S^n$ -Näherung sind Vergleichsrechnungen mit der HF-SAPT-Methode im von Podeszwa und Szalewicz [19] sowie Lotrich und Szalewicz [114] verwendeten Basissatz CP51 für He<sub>3</sub> in Anordnungen von gleichseitigen Dreiecken durchgeführt worden (Tab. 5.1). Hier-

Tabelle 5.2: He<sub>3</sub> (gleichseitiges Dreieck mit Seitenlänge R), HF-SAPT/ET351, Energien in  $\mu\text{H}$ , c: coupled, u: uncoupled

R[ $a_0$ ]	4.0	5.0	5.6	6.0	7.0	8.0
$E_{exch}^{(1)}[3,3]$	-193.306	-6.440	-0.785	-0.1895	-0.00515	-0.000130
$E_{ind}^{(2)}[3,3](c)$	-3.383	-0.065	-0.0056	-0.00113	-6.513e-6	-1.14e-6
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](c)$	5.374	0.154	0.0157	0.00345	2.55e-5	1.54e-6
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](c)$	23.08091	1.36936	0.23984	0.07483	0.00401	-3.74e-5
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](u)$	18.356	1.055	0.1825	0.05612	0.0029	0.00015

Tabelle 5.3: He<sub>3</sub>(gleichseitiges Dreieck mit Seitenlänge R), DFT-SAPT(hevxc)/CP51, Energien in  $\mu\text{H}$ , c: coupled, u: uncoupled, c-sk: coupled-skaliert ( $E_{x-exch}^{(2)}(S^n, c-sk) = E_{x-exch}^{(2)}(S^n, u) \times E_x^{(2)}(c) / E_x^{(2)}(u)$ ), <sup>a</sup>: Lit. [114]

R[ $a_0$ ]	4.0	5.0	5.6	6.0	7.0	8.0
$E_{exch}^{(1)}[3,3]$	-209.04	-7.205	-0.897	-0.219	-0.0062	-0.00016
$E_{exch}^{(1)}[3,3](S^2+S^3+S^4)^a$	-216.8	-7.573	-0.946	-0.232	-0.0065	-0.0002
$E_{ind}^{(2)}[3,3](c)$	-3.743	-0.0715	-0.0063	-0.0013	-0.00001	0.00000
$E_{ind}^{(2)}[3,3]^a(u)$	-3.9	-0.075	-0.007	-0.001	-0.0000	-0.000
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^\infty, c)$	5.919	0.1718	0.0184	0.004	0.00007	0.00000
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^2+S^3, c-sk)^a$	2.6	0.142	0.017	0.002	0.0001	0.0000
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, c)$	24.117	1.518	0.273	0.0858	0.00462	0.00024
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^2+S^3, c-sk)^a$	22.5	1.504	0.272	0.086	0.0046	0.0002
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, u)$	26.0003	1.6266	0.29206	0.0917	0.004936	0.00026
$E_{int}(HF)[3,3]$	-196.35	-6.96	-0.87	-0.21	-0.01	0.0
$\delta(HF)[3,3]$	-4.99	-0.603	-0.064	-0.0228	-0.0049	
$E_{int}^{DFT-SAPT}[3,3]$	-182.747	-5.587	-0.612	-0.1305	-0.00152	0.00008
$E_{int}^{DFT-SAPT}[3,3]+\delta(HF)[3,3]$	-187.737	-6.19	-0.676	-0.1533	-0.00642	
$E_{int}^{DFT-SAPT}[3,3]+\delta(HF)[3,3]^a$	-198.4	-6.542	-0.750	-0.168	-0.0025	
$E_{int}^{CCSD(T)}[3,3]^a$	-180.5	-5.071	-0.316	0.049	0.0475	0.0150

bei erhält man beim kleinsten He-He Abstand  $R = 4,0 a_0$  die negative Komponente  $E_{exch}^{(1)}$ , welche in Lit. [114] in der  $(S^2+S^3+S^4)$ -Näherung erhalten wurde, betragsmäßig um etwa 1% zu niedrig, während für alle größeren Abstände eine fast vollständige Übereinstimmung mit den Literaturwerten vorliegt. Da die Induktionsenergie  $E_{ind}^{(2)}[3,3]$  nur im CPHF-Formalismus berechnet werden konnte, muss die zugehörige Austauschkorrektur mit Hilfe der in der Literatur angegebenen UCHF-Induktionsenergie nach Formel (5.18) rückskaliert werden. Die approximierte Austauschinduktionsenergie  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  zeigt dann bei dem kleinsten Abstand  $R = 4,0 a_0$  eine Abweichung um fast den Faktor 8 zu niedrig. Bei größeren Abständen nähern sich die approximierten und nichtapproximierten Werte einander an, aber es ist zu beachten, dass aus technischen Gründen, unterschiedliche Konvergenzschwellen betreffend, die numerische Genauigkeit der Werte für  $E_{ind}^{(2)}[3,3](c)$  und damit der Skalierungsfaktoren bei großen Atomabständen für einen aussagekräftigen Vergleich der  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^\infty, u-sk)$  und der in der Literatur direkt berechneten  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^2+S^3, u)$  nicht mehr ausreicht. Insgesamt wird der Dreikörperinduktionsterm für dieses Beispielsystem durch die Austauschkorrektur ohne Näherung überkompensiert, während mit der  $(S^2+S^3)$ -Näherung  $E_{IND}^{(2)}[3,3]$  bei kleinen Abständen insgesamt negatives Vorzeichen erhält. Mit dem Basissatz ET351 (Tab. 5.2) erhält man für die  $E_{exch}^{(1)}$  praktisch mit CP51 übereinstimmende Ergebnisse, während es bei  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  für Atomabstände  $R < 6,0 a_0$  Abweichungen bis etwa 6 % gibt. Der Einfluss der  $(S^2+S^3)$ -Näherung auf  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$  ist ebenfalls deutlich, man erhält im CP51-Basissatz bei  $R = 4.0 a_0$  eine Unterschätzung dieses Beitrages um etwa  $5,2 \mu H$  durch die  $(S^2+S^3)$ -Näherung, was  $\approx 24,5 \%$  entspricht, während man bei Verwendung des ET351-Basissatzes ohne  $(S^2 + S^3)$ -Näherung mit  $14,7 \%$  Abweichung näher am Literaturwert liegt. Offenbar konvergiert diese Energiekorrektur im Basissatz von oben gegen den Grenzwert, so dass es hier zusammen mit der  $(S^2+S^3)$ -Näherung zu gegenseitigen Fehlerkompensationen kommen kann. Bemerkenswert ist aber, dass im CPHF-Schema die Energiekomponente  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$  genau das umgekehrte Konvergenzverhalten zeigt, mit  $23,08091 \mu H$  ist diese im ET351-Basissatz etwa um  $1,4 \mu H$  ( $6,5 \%$ ) repulsiver als im CP51-Basissatz.

Sofern bei den größeren Atomabständen in (Tab. 5.2) für die Zahlenwerte der Wechselwirkungsenergien die Exponentialdarstellung gewählt wurde, sind diese nahe der möglichen Maschinengenauigkeit und daher mit Vorsicht zu betrachten. Selbiges gilt für (Tab. 5.4) im folgenden Abschnitt.

Tabelle 5.4: He<sub>3</sub>(gleichseitiges Dreieck mit Seitenlänge R), DFT-SAPT(hevxc)/ET351, Energien in  $\mu\text{H}$ 

R[a <sub>0</sub> ]	4.0	5.0	5.6	6.0	7.0	8.0
$E_{exch}^{(1)}[3,3]$	-208.81	-7.194	-0.8906	-0.220	-0.00651	-0.000190
$E_{ind}^{(2)}[3,3](c)$	-3.72	-0.072	-0.006	-0.0012	-2.3734e-5	-6.49e-6
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](c)$	5.905	0.170	0.018	0.0039	7.878e-5	-1.003e-5
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](c)$	25.739	1.575	0.28026	0.08738	0.00464	0.00026
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](u)$	27.533	1.679	0.299	0.093	0.00497	0.000265
$E_{int}^{HF}[3,3]$	-196.34	-6.97	-0.87	-0.21	-0.01	0.00
$\delta(\text{HF})[3,3]$	-5.025	-0.619	-0.095	-0.023	-0.0048	
$E_{int}^{DFT-SAPT}[3,3]$	-180.886	-5.521	-0.598	-0.130	-0.0018	
$E_{int}^{hSAPT}[3,3]$	-185.911	-6.14	-0.693	-0.153	-0.0066	
$E_{int}^{CCSD(T)}[3,3]$	-179.57	-5.05	-0.32	0.05	0.05	0.01

## DFT-SAPT

Ein wichtiger Punkt ist in diesem Kontext der Einfluss der intramonomeren Korrelation im Rahmen der DFT-SAPT-Näherung auf eben diese Energiekomponente. Zunächst sei bemerkt, dass die  $\delta(\text{HF})$ -Korrektur für He<sub>3</sub> beim kleinsten Atomabstand von derselben Größenordnung wie der reine Dreikörperinduktionsbeitrag ist, ansonsten aber um etwa eine Größenordnung wichtiger ist. Es zeigt sich auch in diesem Fall bei  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  in einer repulsiven Anordnung bei einem Abstand von 4,0 a<sub>0</sub> eine deutliche Unterschätzung um etwa 50 % gegenüber dem nichtapproximierten Wert, der insgesamt ein repulsives  $E_{IND}^{(2)}[3,3]$  liefert.

Demgegenüber ist nur eine grober Vergleich der Komponenten  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$  möglich, da Podeszwa und Szalewicz mit der Fermi-Amaldi-Näherung [120] ein anderes Schema der Korrektur der asymptotischen Verhaltens des xc-Potentials verwendeten. Jedoch lässt sich Tabelle (5.3) entnehmen, dass der Dreikörperbeitrag zur Dispersionsenergie bei kurzen Abständen bedeutsamer ist, als  $\delta(\text{HF})$  und  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$ , allerdings von  $E_{exch}^{(1)}[3,3]$  bei weitem übertroffen wird, der das umgekehrte Vorzeichen hat. Bei allen betrachteten Abständen ist die Summe der Dreikörperbeiträge erster und zweiter Ordnung negativ, wie auch der  $\delta(\text{HF})$ -Beitrag zur Dreikörperwechselwirkungsenergie. Tabelle (5.3) zeigt einen Vergleich der Einzelbeiträge sowie der Gesamtwechselwirkungsenergie von He<sub>3</sub> aus der DFT-SAPT-Methode sowie aus supermolekularem CCSD(T). Für  $E_{int}^{DFT-SAPT}[3,3] + \delta(\text{HF})[3,3]$  wurde anstelle des ursprüng-

lichen Literaturwertes ein entsprechend zusammengesetzter Wert verwendet, der aus den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verfügbaren einzelnen Energiekomponenten bestimmt wurde, also ohne die Energiekomponenten dritter und vierter Ordnung. Damit erhält man mit der Hybrid-SAPT-Methode ohne  $S^n$ -Näherungen bei allen betrachteten Atomabständen eine bessere absolute Übereinstimmung mit dem als Referenzverfahren betrachteten supermolekularen CCSD(T). Dies beruht jedoch wahrscheinlich auf zufälliger Fehlerkompensation aufgrund der bereits erwähnten Weglassung der Energiekomponenten höherer Ordnung [19].

In Tabelle (5.4) schließlich sind die DFT-SAPT-Resultate für  $\text{He}_3$  im auf das Trimer erweiterten ET351-Basissatz zusammengefasst. Der Vergleich mit den CP51-Resultaten zeigt mit 0,1 % die beste Übereinstimmung bei  $E_{\text{exch}}^{(1)}[3,3]$ , während bei den Induktionskorrekturen die Abweichungen bei etwa 0,6 % ( $E_{\text{ind}}^{(2)}[3,3](c)$ ) bzw. bei etwa 0,2 % ( $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}[3,3](c)$ ) liegen. Die größte Abweichung tritt beim Austauschdispersionsbeitrag auf, mit 6,3 % im CPKS-Schema und 5,6 % im UCKS-Schema, wobei anders als bei den HF-SAPT-Resultaten der UCKS-Austauschdispersionsbeitrag  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}[3,3]$  betragsmäßig größer ist als der im CPKS-Schema erhaltene. Die gesamte Dreikörperwechselwirkungsenergie wird sowohl durch DFT-SAPT als auch hSAPT in den beiden Basissätzen CP51 und ET351 bei allen betrachteten Atomabständen als negativ vorhergesagt, während supermolekulares CCSD(T) für  $R > 5,6 a_0$  einen repulsiven Dreikörperbeitrag liefert. Bemerkenswerterweise ist für dieses Beispielsystem gerade der Axilrod-Teller-Term repulsiv [19], der in CCSD(T) teilweise enthalten ist. Die Hybrid-SAPT-Methode führt dabei zu einer schlechteren Übereinstimmung mit CCSD(T), mit einer absoluten Abweichung von 0,373  $\mu\text{H}$  bei  $R = 5,6 a_0$ , entsprechend einem Faktor 2. Beim kleinsten Atomabstand von  $R = 4,0 a_0$  ist die relative Abweichung mit etwa 3,5 %. Diese stark abstandabhängigen Abweichungen gehen einerseits sicherlich auf die Nichtberücksichtigung der höheren Dispersions- und Induktions-Dispersions-Kopplungsterme in SAPT zurück, andererseits ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt aber auch noch unklar, inwieweit genau diese durch CCSD(T) erfasst werden.

### 5.3.3 $\text{Ar}_3$

#### HF-SAPT

Aufgrund der größeren Polarisierbarkeit des Argons kann ein deutlicherer Effekt bei  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}[3,3]$  und  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}[3,3]$  erwartet werden bei Ausschaltung der  $(S^2 + S^3)$ -Näherung. Die Ergebnisse der HF-SAPT-Rechnungen für dieses System in der Anordnung als gleichseitiges Dreieck sind in (Tab. 5.5) zusammengefasst und denen in der Literatur [113] zu findenden gegenübergestellt.

Tabelle 5.5: Ar<sub>3</sub>(gleichseitiges Dreieck mit Seitenlänge R),HF-SAPT/CP40 Energien in  $\mu\text{H}$ ;a: Lit. [111]

R[a <sub>0</sub> ]	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	12.0
$E_{exch}^{(1)}[3,3](S^\infty)$	-274.159	-69.490	-17.179	-4.167	-0.996	-1E-5
$E_{exch}^{(1)}[3,3]^a(S^2+S^3+S^4)$	-265.5	-68.58	-17.09	-4.16	-0.996	-0.8e-5
$E_{exch}^{(1)}[3,3](S^\infty)^a$	-274.156	-69.49	-17.18	-4.167	-0.996	-0.8e-11
$E_{ind}^{(2)}[3,3](c)$	-24.093	-5.65	-1.275	-0.276	-0.058	-1E-5
$E_{ind}^{(2)}[3,3]^a(u)$	-20.5	-4.18	-0.84	-0.17	-0.033	0.000
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^\infty,c)$	29.50	8.49	2.161	0.513	0.116	0.0
$\tilde{E}_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^\infty,sk)$	25.1	6.283	1.424	0.316	0.067	0.0
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^2+S^3,u)^a$	-20.5	-0.41	0.48	0.18	0.047	0.000
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty,c)$	128.04	46.243	15.892	5.27135	1.707	0.00015
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty,u)$	129.52	40.610	13.974	4.653	1.515	0.000146
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^2+S^3,u)^a$	113.4	40.82	14.02	4.66	1.517	0.000146

Der  $S^4$ -genäherte Wert für  $E_{exch}^{(1)}[3,3]$  weicht hierbei Kernabstand von 6,0 a<sub>0</sub> lediglich um 3,26 % von dem nichtapproximierten Wert ab. Gleichzeitig liefert eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgeführte HF-SAPT-Rechnung mit einem aug-cc-pVQZ-Basissatz (Tab. 5.7) für diesen Beitrag einen negativen Wert, der um nur etwa 1% niedriger ist als der in dem von Lotrich und Szalewicz verwendeten Basissatz erhaltene.

Das *uncoupled*-HF-Schema liefert für  $E_{ind}^{(2)}[3,3]$  nur 55-85% des entsprechenden Wertes im CPHF-Schema. Mit  $S^3$ -Näherung ist die gesamte nichtadditive Induktionsenergie  $E_{IND}^{(2)}[3,3]$  bis zu einem Kernabstand von 7,0 a<sub>0</sub> negativ, ebenso die Austauschkorrektur  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  bei Abständen kleiner als 6,5 a<sub>0</sub>, was darauf zurückzuführen ist, dass die Teilordnung  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^2)$ , welche positives Vorzeichen besitzt, von dem negativen  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^3)$  überkompensiert [111] wird, die jeweils für sich genommen betragsmäßig von ähnlicher Größenordnung sind wie die gesamte Dreikörperaustauschenergie in erster Ordnung Störungstheorie. Demgegenüber zeigt die Berücksichtigung der Terme aller höheren Ordnungen im intermolekularen Überlappungsintegral, dass  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  die reine Induktionsenergie  $E_{ind}^{(2)}[3,3]$  bei allen betrachteten Atomabständen überkompensiert und der Gesamtbeitrag  $E_{IND}^{(2)}[3,3]$  stets repulsiv ist.

Die nichtapproximierte Energiekomponente  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$  im CP40-Basissatz gerechnet ist beim kürzesten betrachteten Atomabstand mit 129,52  $\mu\text{H}$  deutlich repulsiver als der  $(S^2+S^3)$ -genäherte Literaturwert mit 113,4  $\mu\text{H}$ , bei den anderen Atomabständen jedoch weniger repulsiv, wobei die Unterschiede

Tabelle 5.6:  $\text{Ar}_3$ (gleichseitiges Dreieck mit Seitenlänge  $R$ ),DFT-SAPT(ZMP)/CP40, Energien in  $\mu\text{H}$ ;a: Lit. [111]

$R[\text{a}_0]$	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	12.0
$E_{\text{exch}}^{(1)}[3,3]$	-311.14	-81.107	-20.741	-5.180	-1.287	-0.00228
$E_{\text{ind}}^{(2)}[3,3](c)$	-31.743	-8.273	-2.015	-0.486	-0.1093	0.00001
$E_{\text{exch-ind}}^{(2)}[3,3](c)$	40.341	12.186	3.277	0.0840	0.2001	-0.00001
$E_{\text{exch-disp}}^{(2)}[3,3](c)$	153.88	56.816	19.994	6.805	2.261	0.00027
$E_{\text{exch-disp}}^{(2)}[3,3](u)$	198.18	73.760	26.202	9.015	3.03	0.00039
$E_{\text{int}}(\text{HF})[3,3]$	-225.18	-60.40	-15.72	-3.98	-0.98	0.0
$\delta(\text{HF})[3,3]$	43.57	6.25	0.573	-0.05	-0.04	
$E_{\text{int}}^{\text{DFT-SAPT}}[3,3]$	-148.662	-20.378	0.515	1.223	1.0648	-0.00201
$E_{\text{int}}^{\text{DFT-SAPT}}[3,3]+\delta(\text{HF})[3,3]$	-105.092	-14.128	1.088	1.173	1.0248	
$E_{\text{int}}^{\text{DFT-SAPT}}[3,3]+\delta(\text{HF})[3,3]^a$	-154.4	-35.82	-6.78	-0.80	0.118	
$E_{\text{int}}^{\text{CCSD}(T)}[3,3]^a$	-70.6	8.75	15.50	10.60	6.208	0.142

Tabelle 5.7:  $\text{Ar}_3$ (gleichseitiges Dreieck mit Seitenlänge  $R$ ),HF-SAPT/aug-cc-pVQZ, Energien in  $\mu\text{H}$ 

$R[\text{a}_0]$	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	12.0
$E_{\text{exch}}^{(1)}[3,3](S^\infty)$	-273.937	-69.363	-17.130	-4.175	-0.997	-2.0e-5
$E_{\text{ind}}^{(2)}[3,3](c)$	-24.302	-5.839	-1.322	-0.286	-0.0591	-0.00001
$E_{\text{exch-ind}}^{(2)}[3,3](S^\infty,c)$	29.337	8.426	2.159	0.515	0.117	-1.0e-5
$E_{\text{exch-disp}}^{(2)}[3,3](S^\infty,c)$	136.217	48.208	16.377	5.417	1.761	0.0002
$E_{\text{exch-disp}}^{(2)}[3,3](S^\infty,u)$	121.426	42.875	14.552	4.814	1.566	0.00018



Tabelle 5.8: Dreikörperwechselwirkungsbeiträge für  $\text{Ar}_3$  (gleichseitiges Dreieck mit Seitenlänge  $R$ ), DFT-SAPT(ZMP)/aug-cc-pVQZ, Energien in  $\mu\text{H}$ 

$R[a_0]$	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	12.0
$E_{exch}^{(1)}[3,3]^a$	-307.997	-80.248	-20.408	-5.122	-1.267	-0.0005
$E_{ind}^{(2)}[3,3](c)$	-30.523	-7.739	-1.853	-0.418	-0.0934	-0.00016
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^\infty, c)$	38.878	11.628	3.115	0.771	0.185	0.00017
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, c)$	161.66	58.357	20.263	6.854	2.280	0.0004
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, u)$	210.886	76.961	26.975	9.208	3.0885	0.00044
$E_{int}(\text{HF})[3,3]$	-226.67	-60.75	-15.76	-3.97	-1.01	0.01
$\delta(\text{HF})[3,3]$	42.24	6.026	0.533	-0.024	-0.0709	
$E_{int}^{DFT-SAPT}[3,3]$	-137.982	-18.002	1.117	2.085	1.1046	-9.0e-5
$E_{int}^{hSAPT}[3,3]$	-95.742	-11.976	1.65	2.061	1.0337	
$E_{int}^{CCSD(T)}[3,3]$	-60.99	9.88	14.84	9.91	5.77	0.14

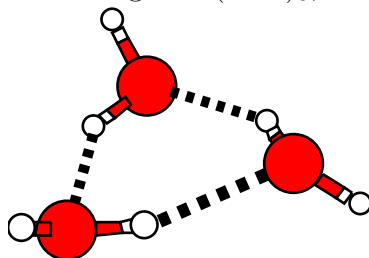
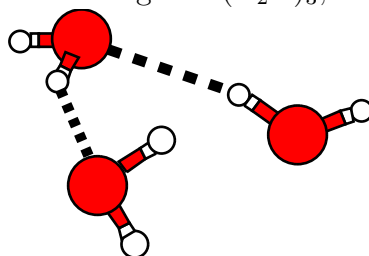
hier ziemlich klein sind ( $< 1\%$ ). Auffällig ist außerdem, dass bei  $R = 4,0 a_0$  die UCHF-Austauschdispersion betragsmäßig etwas größer ist als die im CPHF-Schema berechnete mit  $128,04 \mu\text{H}$ . Bezüglich der Konvergenz dieser Komponente im Basissatz kann gesagt werden, dass bei Atomabständen  $R > 6,0 a_0$  diese sowohl im UCHF als auch CPHF-Schema in der Regel von unten gegen den Grenzwert erfolgt (vgl. Tab. 5.7), bei kleineren Abständen aber ungleichmäßig wird, da  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, u)$  im CP40-Basissatz mit  $129,52 \mu\text{H}$  repulsiver ist als  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, c)$  mit  $121,426 \mu\text{H}$ . Zu einer genaueren Analyse wäre es aber notwendig, beide Methoden in noch größeren Basissätzen zu vergleichen, was an dieser Stelle technisch leider nicht möglich war.

Die  $\delta(\text{HF})$ -Korrektur (vgl. Tab. 5.6) ist von der Größenordnung ungefähr vergleichbar mit der reinen Induktionsenergie. Ein interessanter Unterschied jedoch ist das positive Vorzeichen bei kleineren Atomabständen, welches bei etwa  $R = 7,5 a_0$  umkehrt. Bei Summation der Dreikörperbeiträge kann man ein genau umgekehrtes Verhalten beobachten; bei kleinen Abständen ist die Summe  $E_{exch}^{(1)}[3,3] + E_{ind}^{(2)}[3,3] + E_{exch-ind}^{(2)}[3,3] + E_{exch-disp}^{(2)}[3,3] + \delta(\text{HF})[3,3]$  negativ, bei großen positiv, letzteres wegen der steigenden relativen Bedeutung des repulsiven Austauschdispersionsbeitrages bei großen Atomabständen  $R$ .

### DFT-SAPT

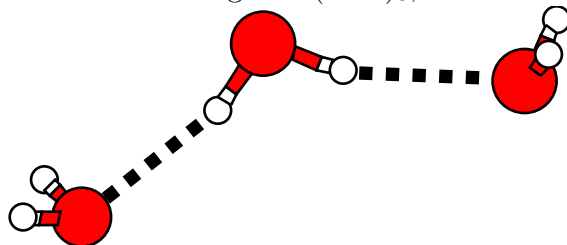
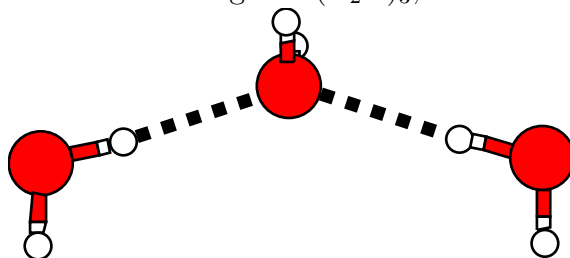
Wie im vorherigen Beispielsystem  $\text{He}_3$  sind auch für  $\text{Ar}_3$  DFT-SAPT-Rechnungen zur Abschätzung von Korrelationseffekten auf die Mehrkörperbeiträge durchgeführt worden. Die Ergebnisse, welche in (Tab. 5.6) und (Tab. 5.8) zu-

sammengestellt sind, entsprechen im wesentlichen denen der Rechnungen am Heliumtrimer. Den Hauptteil der gesamten Wechselwirkungsenergie stellt bei kurzen Atomabständen wiederum der (negative) Austauschbeitrag erster Ordnung dar. Analog der Situation bei HF-SAPT, wird der reine Induktionsbeitrag  $E_{ind}^{(2)}[3,3]$ , welcher negatives Vorzeichen besitzt, durch die positive Austauschkorrektur  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  überkompensiert, falls diese ohne  $(S^2+S^3)$ -Näherung berechnet wird, also unter Mitnahme aller Terme in beliebiger Ordnung der Überlappungsdichtematrix  $S$ . Insgesamt spielt  $E_{IND}^{(2)}[3,3]$  mit ungefähr 5 % beim kleinsten Abstand von  $R = 6,0a_0$  die kleinste Rolle der Dreikörperenergiekomponenten, wie für einen nur aus Edelgasatomen bestehenden Van-der-Waals-Komplex zu erwarten war. Bei  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$  ergibt sich ein ähnliches Bild wie im vorher behandelten System  $He_3$ ; mit zunehmendem Atomabstand gewinnt dieser relativ an Bedeutung im Vergleich zu  $E_{exch}^{(1)}[3,3]$ , so dass die Summe aller Dreikörperbeiträge bei etwa  $R = 7,0 a_0$  ihr Vorzeichen wechselt und repulsiv wird. Ebenso ist  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$  auf uncoupled-perturbed-Niveau deutlich repulsiver als auf coupled-perturbed-Niveau, und zwar um 28,7 % im CP40-Basissatz und um 30,5 % im aug-cc-pVQZ-Basissatz. Durch Addition des  $\delta(HF)[3,3]$ -Beitrages zur Gesamtenergie erhält man eine Hybrid-SAPT-Wechselwirkungsenergie, welche für alle betrachteten Abstände eine bessere Übereinstimmung mit der supermolekularen CCSD(T)-Trimerwechselwirkungsenergie zeigt, als die von Podeszwa und Szalewicz in der  $S^n$ -Näherung angegebene, welche ebenfalls negativ ist, aber vom Betrag her größer. Jedoch zeigen die Ergebnisse der genannten Autoren, dass die Dispersions- und Induktions-Dispersions-Kopplungsterme der höheren Ordnungen Störungstheorie einen signifikanten Beitrag zur Gesamtwechselwirkungsenergie geben. Die oben erhaltene bessere Übereinstimmung von DFT-SAPT zweiter Ordnung ohne  $S^n$ -Näherung muss daher, ebenso wie im Falle von  $He_3$ , auf zufällige Fehlerkompensation zurückgeführt werden. Ein Unterschied zu  $He_3$  ist aber, dass bei Atomabständen  $R > 7,0 a_0$  sowohl DFT-SAPT als auch hSAPT wie CCSD(T) ein positives Vorzeichen der gesamten Dreikörperwechselwirkung vorhersagen, wenn auch betragsmäßig deutlich kleiner auf hSAPT-Niveau.

Abbildung 5.1:  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , uudAbbildung 5.2:  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , bif

### 5.3.4 $(\text{H}_2\text{O})_3$

Die Verbindung Wasser ist ein bekanntes Beispiel für einige Besonderheiten, welche die thermodynamischen Eigenschaften der kondensierten Phase betreffen, etwa die Dichteanomalie in der Nähe des Schmelzpunktes oder einige Transporteigenschaften; so weicht die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von der Arrhenius'schen Proportionalitätsbeziehung  $\eta \sim e^{E_A/RT}$  ab [121]. Gedeutet wird dies mit Korrelationseffekten, die mit der starken Assoziierung der Moleküle in der flüssigen Phase zusammenhängen; zur theoretischen Behandlung dieser Phänomene ist die Berücksichtigung nichtadditiver Effekte notwendig.  $(\text{H}_2\text{O})_3$  im Rahmen von MB-SAPT ist beschrieben in Arbeiten von Mas, Bukowski und Szalewicz [21], sowie im Rahmen von SAPT(DFT) bei Podeszwa und Szalewicz [19]. Die ausgewählten Geometrien entsprechen der experimentell bestimmten Konfiguration [122] [123] [124] des Wassertrimers im globalen Minimum(*uud*), dem zwischen zwei äquivalenten globalen Minima liegenden Sattelpunkt(*bif*) sowie zwei weiteren stationären Punkten(*ada*) und (*dad*), welche  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweisen.

Abbildung 5.3:  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , adaAbbildung 5.4:  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , dadTabelle 5.9:  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , HF-SAPT/CP147; a: Lit. [21], Energien in kcal/mol

	uud	bif	ada	dad
$E_{exch}^{(1)}[3,3](S^\infty)$	-0.382	-0.23522	0.02750	-0.082
$E_{exch}^{(1)}[3,3](S^2+S^3+S^4)^a$	-0.371	-0.231	0.027	-0.082
$E_{ind}^{(2)}[3,3](c)$	-1.219	-0.95072	0.2299	0.19998
$E_{ind}^{(2)}[3,3](u)^a$	-0.960	-0.752	0.186	0.143
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^\infty, c)$	-0.0351	0.01198	0.0062646	-0.09192
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^\infty, u-sk)$	-0.0276	0.00948	0.005068	-0.06573
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](S^2+S^3, u)^a$	-0.063	-0.027	0.011	-0.064
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, c)$	0.114	0.09119	0.0028	0.006375
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, u)$	0.07575	0.06415	0.0013	0.0015
$E_{int}(\text{HF})[3,3]$	-2.07536	-1.45127	0.4228	0.18607
$\delta(\text{HF})$	-0.43926	-0.27731	0.159	0.160

**HF-SAPT**

Die Ergebnisse der Rechnungen in der CP147-Basis sind in (Tab. 5.9) zusammengestellt. Sowohl der aug-cc-pVQZ-Basissatz (Tab. 5.10) als auch der 147 Funktionen umfassende, von Mas, Bukowski und Szalewicz verwendete Basissatz liefern für  $E_{exch}^{(1)}[3,3]$  für alle Geometrien fast identische Ergebnisse. Im CP147-Basissatz zum Beispiel für die Struktur *uud* mit  $(S^2+S^3+S^4)$ -Näherung eine um 2,9 % niedrigere Energie als ohne derartige Approximation. Zur Berechnung von  $E_{ind}^{(2)}[3,3]$  verwenden Mas et al. das uncoupled-HF/KS-Schema, wodurch allerdings bei diesem System nur rund 70-80 % der gesamten Dreikörper-Induktionsenergie erhalten werden. Diese kann im Gegensatz zu den bisher betrachteten Edelgasaggregaten sowohl positives als auch negatives Vorzeichen besitzen, was ebenso für die zugehörigen Austauschkorrekturen  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  gilt. Letztere werden von der  $(S^2+S^3)$ -Näherung für die Struktur *uud* als zu stark anziehend vorhergesagt, während sich bei der Struktur *bif* sogar unterschiedliche Vorzeichen ergeben. Da alle diese Konfigurationen Minimumstrukturen ohne ausgeprägte repulsive Anteile der Wechselwirkung sind, spielt die Berichtigung des  $S^3$ -Fehlers für  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  bei diesem System jedoch eine geringere Rolle, da diese Komponente bei *uud*, *bif* und *ada* nur mit 1-4 % an der gesamten Induktionsenergie  $E_{IND}^{(2)}[3,3]$  und bei *dad* auch mit Approximation gut erfasst ist, vermutlich weil die Mehrkörperenergie insgesamt wesentlich kleiner ist als in den anderen betrachteten Konfigurationen.

Tabelle 5.10:  $(H_2O)_3$ , HF-SAPT/aug-cc-pVQZ, Energien in kcal/mol

	uud	bif	ada	dad
$E_{exch}^{(1)}[3,3]$	-0.38254	-0.23541	0.028	-0.08234
$E_{ind}^{(2)}[3,3](c)$	-1.2143	-0.94661	0.231	0.19868
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3](c)$	-0.039088	0.00872	0.0072	-0.09102
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, c)$	0.1216	0.09326	0.00257	0.005935
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3](S^\infty, u)$	0.0819	0.0653	0.001136	0.00105
$E_{int}(HF)[3,3]$	-2.082225	-1.4557	0.4262	0.18565
$\delta(HF)$	-0.44638	-0.2824	0.160	0.160

**DFT-SAPT**

Im folgenden sollen noch die von Podeszwa und Szalewicz erhaltenen SAPT (DFT)-Resultate, welche für die Struktur *uud* vorliegen, mit denen im Rah-

Tabelle 5.11: Dreikörperwechselwirkungsenergien für  $(\text{H}_2\text{O})_3$ ; A: DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pVQZ(CKS); B: DFT-SAPT(PBE0AC)/CP147, C: Lit. [19]

	A	B	C
$E_{\text{exch}}^{(1)}[3,3]$	-0.430( $S^\infty$ )	-0.427( $S^\infty$ )	-0.402( $S^2+S^3+S^4$ )
$E_{\text{ind}}^{(2)}[3,3]$	-1.185(c)	-1.1911(c)	-1.215(c)
$E_{\text{exch-ind}}^{(2)}[3,3]$	-0.017( $S^\infty, c$ )	-0.017( $S^\infty, c$ )	-0.049( $S^2+S^3, c\text{-sk}$ )
$E_{\text{exch-disp}}^{(2)}[3,3]$	0.148( $S^\infty, c$ )	0.139( $S^\infty, c$ )	0.105( $S^2+S^3, c\text{-sk}$ )
$E_{\text{int}}^{\text{HF}}[3,3]$	-2.0828	-2.07536	-2.070
$\delta(\text{HF})[3,3]$	-0.44638	-0.43926	-0.676
$E_{\text{int}}^{\text{DFT-SAPT}}[3,3]$	-1.484	-1.496	-1.561
$E_{\text{int}}^{\text{hSAPT}}[3,3]$	-1.9304	-1.9354	-2.237
$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}[3,3]$	-2.0102	-2.0178	-2.013

men des neu entwickelten Formalismus verglichen werden. Podeszwa und Szalewicz berechnen die Kohn-Sham-Orbitale mit Hilfe des PBE0-Funktional in Verbindung mit der Fermi-Amaldi-Asymptotikkorrektur im trimerzentrierten Basissatz CP147.

Beide Methoden(Tab. 5.11) liefern praktisch übereinstimmende Ergebnisse für die Komponenten  $E_{\text{exch}}^{(1)}[3,3]$  und  $E_{\text{ind}}^{(2)}[3,3]$ , wobei bei ersterer unklar bleibt, zu welchen Teilen auf die Differenz von 0,025 kcal/mol auf die unterschiedlichen zugrundegelegten Kohn-Sham-Potentiale einerseits und die ( $S^2+S^3+S^4$ )-Näherung andererseits zurückgeht. Etwas ausgeprägter sind die Abweichungen bei den Komponenten  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}[3,3]$  und  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}[3,3]$ . Berücksichtigt man einen Unterschied von etwa 2 %, welcher der Verwendung unterschiedlicher Methoden der Asymptotikkorrektur geschuldet ist, und die bereits im Rahmen der HF-SAPT-Rechnungen erhaltenen Abweichungen zwischen ( $S^2+S^3$ )- und  $S^\infty$ -Resultaten für  $E_{\text{exch-ind}}^{(2)}[3,3]$ , kann die Differenz von 0,032 kcal/mol zum größten Teil dem durch die ( $S^2+S^3$ )-Näherung verursachten Fehlers zugeschrieben werden. Die unterschiedlichen Methoden führen schließlich bei der Energiekomponente  $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}[3,3]$  zu einer Differenz von 0,034 kcal/mol, die mit DFT-SAPT(PBE0AC,  $S^\infty$ ) repulsiver erhalten wird als bei der von Podeszwa und Szalewicz verwendeten Methode. Unter Berücksichtigung der Induktionsbeiträge höherer Ordnung mittels der  $\delta(\text{HF})$ -Korrektur ergibt sich für die Gesamtenergie  $E_{\text{int}}^{\text{hSAPT}}[3,3]$  zu 96 % der supermolekularen CCSD(T)-Dreikörperwechselwirkungsenergie  $E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}[3,3]$ . Podeszwa und Szalewicz erhalten hingegen mit  $E_{\text{int}}^{\text{hSAPT}}[3,3] = -2,237$  kcal/mol eine um etwa 11 % zu große Gesamt-

wechselwirkungsenergie, was aber offenbar auf eine irrtümliche Verwendung einer  $\delta(\text{HF})$ -Korrektur zurückgeht, welche im UCHF-Schema erhalten wurde, während die „reine“ SAPT(DFT)-Wechselwirkungsenergie  $E_{int}^{DFT-SAPT}$  [3,3] im CPKS-Formalismus genommen wurde.

### 5.3.5 $\text{Ar}_2\text{HF}$

Als letztes Beispiel soll das Aggregat  $(\text{Ar})_2\text{HF}$  vorgestellt werden, das eine Stellung zwischen den dispersionsdominierten, reinen van-der-Waals-gebundenen Clustern  $\text{He}_3$  und  $\text{Ar}_3$  einerseits und dem induktionsdominierten  $(\text{H}_2\text{O})_3$  einnimmt. Entsprechende mit dem CP100-Basissatz erzielte SAPT-Daten im  $S^n$ -Formalismus [18] dienen als Grundlage für den Vergleich, wobei wie in den anderen Fällen zusätzlich auf den trimerzentrierten aug-cc-pVQZ-Basissatz zurückgegriffen wurde. Die Definition der Strukturparameter ist im Anhang B zu finden. Der Winkel  $\chi$  ist in allen Fällen auf  $90^\circ$  festgelegt. Bei Struktur I gilt außerdem  $\phi = 0^\circ$ ,  $R_{cm} = 7,2301 a_0$ ,  $R_{Ar-Ar} = 5,6301 a_0$  und der Winkel  $\theta$  wird variiert. Bei Struktur II ist  $\phi = \theta = 0^\circ$ ,  $R_{Ar-Ar} = 7 a_0$  und der Abstand  $R_{cm}$  wird variiert. Schließlich ist bei Struktur III  $\theta = \phi = 90^\circ$ ,  $R_{cm} = 7 a_0$  und der Abstand  $R_{Ar-Ar}$  durchläuft die Werte 5, 6, 7, 8 und  $10 a_0$ .

Abbildung 5.5:  $\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur I,  $\theta = 60^\circ$

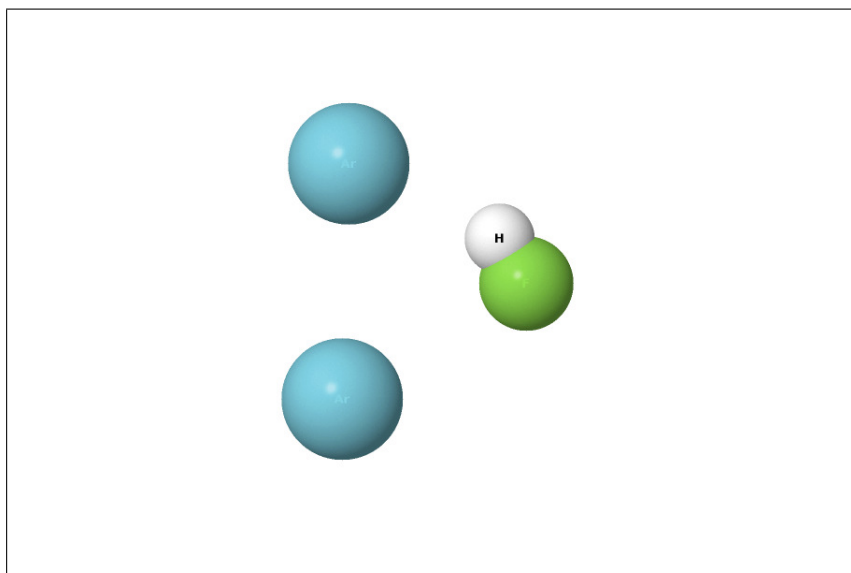


Tabelle 5.12: Ar<sub>2</sub>(HF), Struktur I, HF-SAPT/CP100, Energien in  $\mu\text{H}$ ;  
a: Lit. [18]

$\theta$	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
$E_{exch}^{(1)}(S^\infty)$	23.513	12.339	-4.440	-15.771	-18.210	-16.216	-14.996
$E_{exch}^{(1)}(S^2+S^3+S^4)^a$	23.578	12.347	-5.406	-15.959	-18.685	-16.585	-14.930
$E_{ind}^{(2)}(c)$	-25.557	-16.186	-2.735	4.277	6.163	5.983	5.740
$E_{ind}^{(2)}(u)^a$	-16.806	-10.857	-1.806	2.909	4.313	4.193	3.961
$E_{exch-ind}^{(2)}(S^\infty, c)$	24.368	15.146	3.199	-2.155	-3.494	-3.435	-3.304
$E_{exch-ind}^{(2)}(S^\infty, u-sk)$	16.024	10.159	2.112	-1.466	-2.445	-2.407	-2.280
$E_{exch-ind}^{(2)}(S^2+S^3, u)^a$	14.989	9.323	1.780	-1.638	-2.527	-2.415	-2.372
$E_{exch-disp}^{(2)}(S^\infty, c)$	9.061	8.092	6.638	7.494	7.504	7.096	6.902
$E_{exch-disp}^{(2)}(S^\infty, u)$	8.488	7.305	5.655	6.240	6.224	5.942	5.820
$E_{exch-disp}^{(2)}(S^2+S^3, u)^a$	8.558	7.387	6.225	6.561	6.470	6.602	5.822

Tabelle 5.13: Ar<sub>2</sub>(HF), Struktur I, HF-SAPT/aug-cc-pVQZ, mit Paarwechselwirkungen, alle Induktions- und Dispersionsbeiträge auf coupled-perturbed-Niveau, Energien in  $\mu\text{H}$

$\theta$	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
$E_{el}^{(1)}[2,3]$	-425.661	-449.648	-403.889	-386.545	-376.780	-365.880	-361.093
$E_{exch}^{(1)}[3,3]$	23.472	12.338	-4.395	-15.767	-18.239	-16.326	-15.129
$E_{exch}^{(1)}[2+3,3]$	2066.8	2096.9	1663.8	1340.5	1241.7	1201.0	1187.0
$E_{ind}^{(2)}[3,3]$	-26.547	-16.834	-2.766	4.455	6.396	6.230	5.980
$E_{ind}^{(2)}[2+3,3]$	-1373.3	-1409.4	-950.7	-561.5	-460.8	-453.4	-455.1
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$	23.800	14.914	3.161	-2.097	-3.425	-3.398	-3.277
$E_{exch-ind}^{(2)}[2+3,3]$	597.8	603.0	489.5	401.0	363.6	344.6	338.4
$E_{disp}^{(2)}[2,3]$	-2569.643	-2539.511	-2228.557	-1998.451	-1928.774	-1927.838	-1935.842
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$	10.427	9.628	8.176	8.766	8.772	8.111	7.802
$E_{exch-disp}^{(2)}[2+3,3]$	195.6	193.5	164.8	147.4	140.4	136.4	135.2



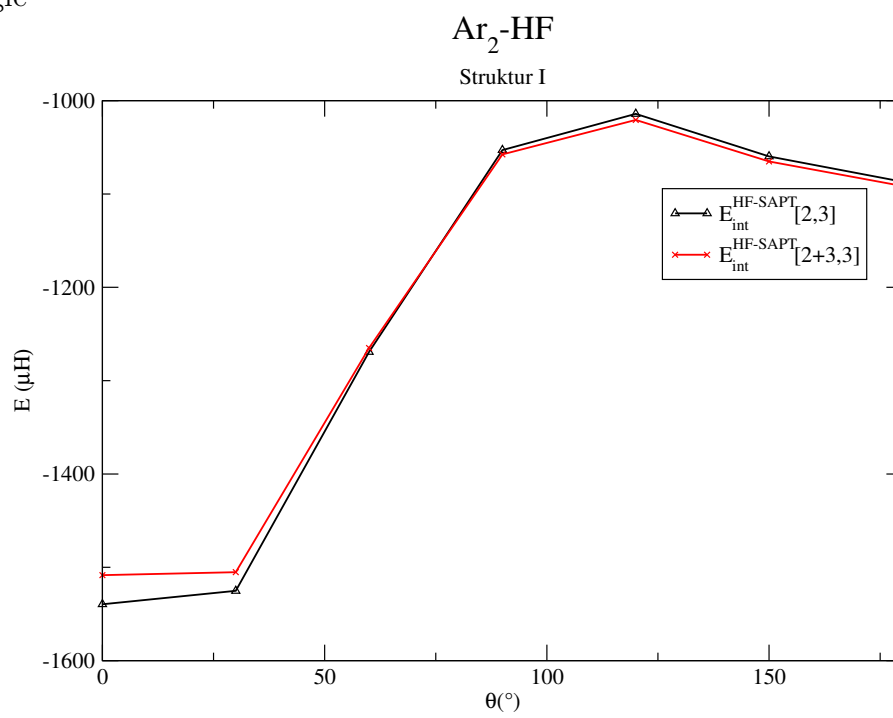
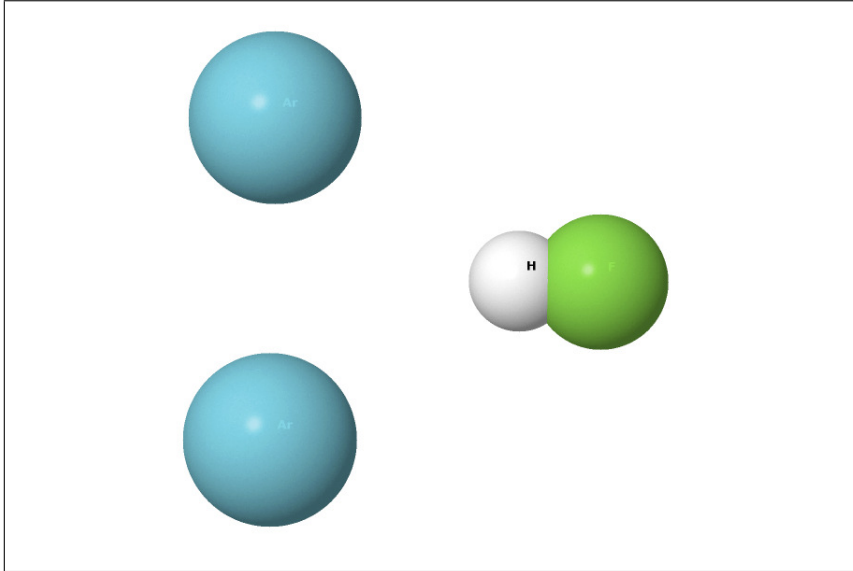
Abbildung 5.6:  $\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur I, Zwei- und Dreikörperwechselwirkungsenergie

Abbildung 5.7:  $\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur II,  $R_{cm} = 7 a_0$ Tabelle 5.14:  $\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur II, HF-SAPT/CP100, Energien in  $\mu\text{H}$ ;  
a: Lit. [18]

$R_{cm} [a_0]$	5.0	6.0	7.0	8.0	10.0
$E_{exch}^{(1)}(S^\infty)$	20.821	33.224	23.484	14.852	6.182
$E_{exch}^{(1)}(S^2+S^3+S^4)^a$	21.352	33.301	23.531	14.881	6.192
$E_{ind}^{(2)}(c)$	-59.780	-29.616	-16.178	-9.652	-3.993
$E_{ind}^{(2)}(u)^a$	-39.491	-19.770	-11.026	-6.677	-2.902
$E_{exch-ind}^{(2)}(S^\infty, c)$	54.481	28.608	15.037	8.491	3.315
$E_{exch-ind}^{(2)}(S^\infty, u-sk)$	35.99	19.097	10.248	5.874	2.409
$E_{exch-ind}^{(2)}(S^2+S^3, u)^a$	30.491	18.239	9.976	5.701	2.237
$E_{exch-disp}^{(2)}(S^\infty, c)$	28.027	6.415	0.607	-0.538	-0.473
$E_{exch-disp}^{(2)}(S^\infty, u)$	25.205	6.200	0.896	-0.243	-0.320
$E_{exch-disp}^{(2)}(S^2+S^3, u)^a$	25.452	6.268	0.920	-0.238	-0.319

Tabelle 5.15:  $\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur II, HF-SAPT/aug-cc-pVQZ; Mit Paarwechselwirkungsenergien ( $\mu\text{H}$ ); alle Induktions- und Dispersionsbeiträge auf coupled-perturbed-Niveau

$R_{cm}[\text{a}_0]$	5.0	6.0	7.0	8.0	10.0
$E_{el}^{(1)}[2,3]$	-1280.070	-411.830	-254.493	-232.816	-232.976
$E_{exch}^{(1)}[3,3]$	20.796	33.225	23.573	14.911	6.200
$E_{exch}^{(1)}[2+3,3]$	5690.6	1779.3	978.3	830.0	795.7
$E_{ind}^{(2)}[3,3]$	-61.192	-30.691	-16.684	-9.824	-4.019
$E_{ind}^{(2)}[2+3,3]$	-3281.9	-1185.2	-623.5	-441.7	-337.4
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$	53.177	28.379	15.050	8.539	3.335
$E_{exch-ind}^{(2)}[2+3,3]$	1822.7	554.4	342.3	306.9	297.2
$E_{disp}^{(2)}[2,3]$	-4391.878	-2377.151	-1574.287	-1251.845	-1052.606
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$	32.821	7.410	0.768	-0.507	-0.468
$E_{exch-disp}^{(2)}[2+3,3]$	487.1	172.8	97.8	82.1	78.8

Abbildung 5.8:  $\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur II, Zwei- und Dreikörperwechselwirkungsenergie

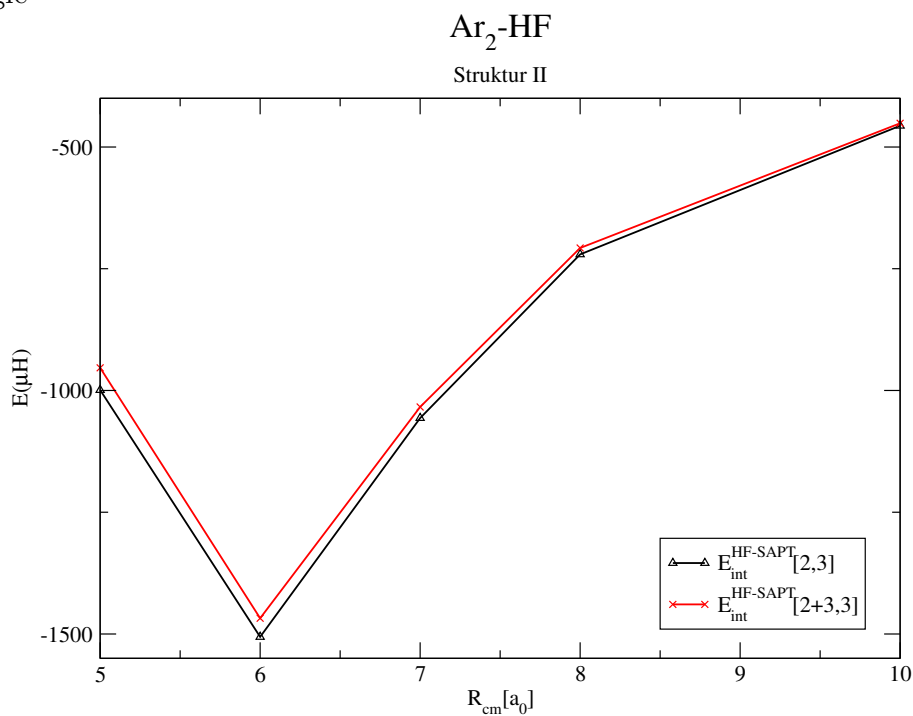
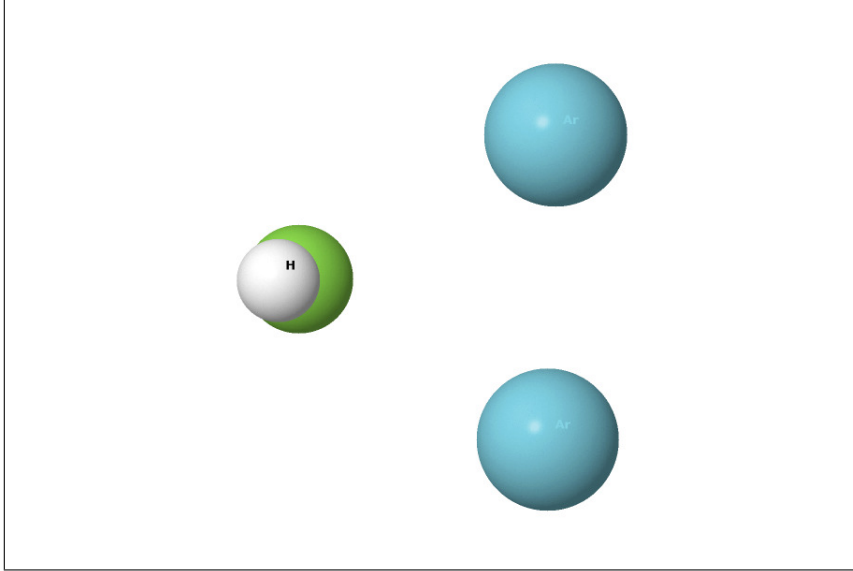


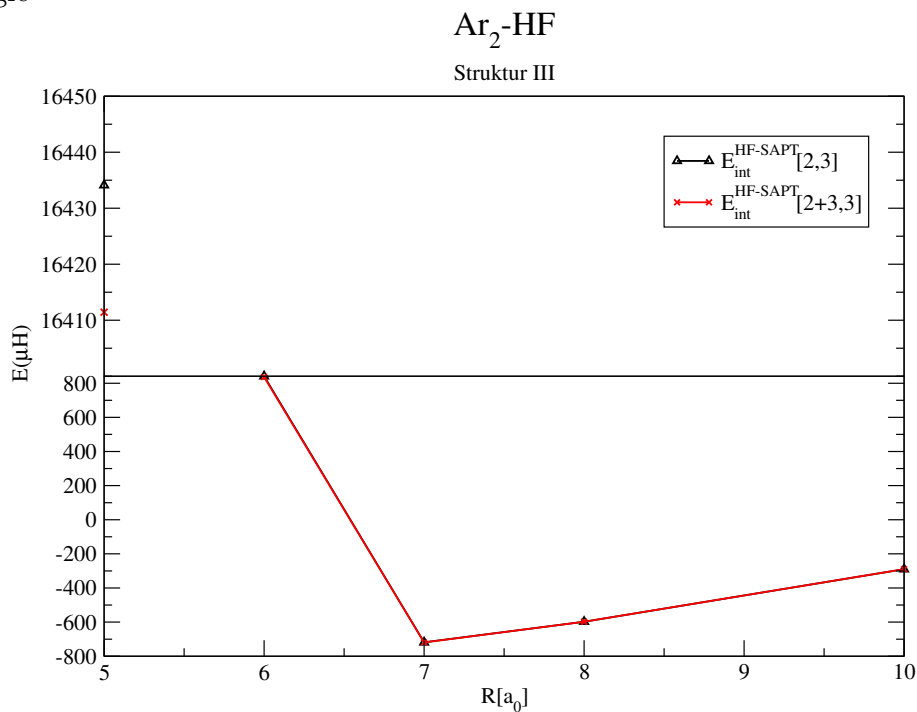
Abbildung 5.9:  $\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur III,  $R = 8 a_0$ Tabelle 5.16:  $\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur III, HF-SAPT/CP100; a: Lit. [18]; Energien in  $\mu\text{H}$ 

$R_{\text{Ar}-\text{Ar}} [a_0]$	5.0	6.0	7.0	8.0	10.0
$E_{\text{exch}}^{(1)}(\text{S}^\infty)$	-45.869	-12.782	-3.162	-0.708	-0.028
$E_{\text{exch}}^{(1)}(\text{S}^2 + \text{S}^3 + \text{S}^4)^a$	-45.498	-12.782	-3.167	-0.710	-0.028
$E_{\text{ind}}^{(2)}(\text{c})$	30.078	6.820	1.336	0.236	0.005
$E_{\text{ind}}^{(2)}(\text{u})^a$	23.411	4.964	0.932	0.161	0.003
$E_{\text{exch-ind}}^{(2)}(\text{S}^\infty, \text{c})$	-25.013	-5.128	-0.902	-0.139	-0.002
$E_{\text{exch-ind}}^{(2)}(\text{S}^\infty, \text{u-sk})$	-19.469	-3.732	-0.629	-0.095	-0.001
$E_{\text{exch-ind}}^{(2)}(\text{S}^2 + \text{S}^3, \text{u})^a$	-17.211	-3.568	-0.623	-0.095	-0.001
$E_{\text{exch-disp}}^{(2)}(\text{S}^\infty, \text{c})$	16.768	5.730	1.767	0.526	0.051
$E_{\text{exch-disp}}^{(2)}(\text{S}^\infty, \text{u})$	14.238	4.760	1.456	0.437	0.044
$E_{\text{exch-disp}}^{(2)}(\text{S}^2 + \text{S}^3, \text{u})^a$	14.664	4.820	1.462	0.438	0.044

Tabelle 5.17:  $\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur III, HF-SAPT/aug-cc-pVQZ; Mit Paarwechselwirkungsenergien ( $\mu\text{H}$ ); alle Induktions- und Dispersionsbeiträge auf coupled-perturbed-Niveau

$R_{\text{Ar}-\text{Ar}}[\text{a}_0]$	5.0	6.0	7.0	8.0	10.0
$E_{el}^{(1)}[2,3]$	-13011.526	-1793.549	-255.193	-44.543	-4.792
$E_{exch}^{(1)}[3,3]$	-45.163	-12.862	-3.180	-0.711	-0.028
$E_{exch}^{(1)}[2+3,3]$	37753.0	5670.9	867.2	158.0	18.4
$E_{ind}^{(2)}[3,3]$	28.870	6.709	1.373	0.250	0.0018
$E_{ind}^{(2)}[2+3,3]$	-27301.6	-2894.4	-349.5	-70.8	-22.4
$E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$	-25.180	-5.169	-0.894	-0.132	-0.001
$E_{exch-ind}^{(2)}[2+3,3]$	26961.0	2818.0	309.1	40.7	3.2
$E_{disp}^{(2)}[2,3]$	-10325.644	-3447.637	-1382.455	-698.354	-286.959
$E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$	18.791	6.481	2.017	0.599	0.056
$E_{exch-disp}^{(2)}[2+3,3]$	2336.2	482.9	91.6	17.3	2.6

Abbildung 5.10:  $\text{Ar}_2(\text{HF})$ , Struktur III, Zwei- und Dreikörperwechselwirkungsenergie



## Diskussion

Um eine bessere Sicht auf die Situation bei den drei vorgestellten Systemen zu erhalten, sollen zunächst die gesamten im Rahmen der HF-SAPT-Methode im Basissatz aug-cc-pVQZ berechneten Zwei- und Dreikörperwechselwirkungsenergien betrachtet werden (Abb. 5.6 - 5.10)(Tab. 5.14 - 5.17). Für Struktur I gibt der Dreikörpereffekt einen anziehenden Beitrag zum intermolekularen Mehrkörperpotential für diejenigen Drehwinkel  $\theta$ , für die das Wasserstoffatom des HF auf die Argonatome zeigt, während der Dreikörpereffekt repulsiv ist, wenn das Fluoratom in Richtung der Argonatome zeigt. Insgesamt ergibt sich ein Anteil von etwa 2 % der Dreikörperenergie an der Gesamtwechselwirkungsenergie für  $\theta = 0^\circ$  und etwa 0,44 % für  $\theta = 180^\circ$ . Bei Struktur II entnimmt man (Tab. 5.17) bzw. (Abb. 5.10) für den kürzesten intermolekularen Abstand  $R_{cm} = 5,0 a_0$  einen repulsiven Anteil des Dreikörpereffektes an der Gesamtwechselwirkung von etwa 5 %, der mit zunehmendem Abstand monoton abnimmt auf etwa 1% bei  $R_{cm} = 10,0 a_0$ . Die intermolekulare Wechselwirkung bei Struktur III hingegen wird sehr stark von den Zweikörpereffekten dominiert, während der Dreikörpereffekt nur etwa 0,1 % bei allen Abständen der Argonatome ausmacht. Daraus folgt, dass die größten Abweichungen bei den Austauschkorrekturen durch die verschiedenen Varianten von  $S^n$ -Näherungen bei den Strukturen I und II erwartet werden können.

Bei Verwendung des kleineren CP100-Basissatz erhält man in allen Situationen für  $E_{exch}^{(1)}[3,3]$  im Vergleich zu dem aug-cc-pVQZ-Basissatz Resultate, die erst in der dritten signifikanten Stelle abweichen, während es für die Induktionsbeiträge  $E_{ind}^{(2)}[3,3]$  und  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  moderate Änderungen von etwa 2% gibt. Ähnlich wie bei den vorherigen Beispielsystemen ist die Dispersionskomponente im kleineren Basissatz am schlechtesten konvergiert, es gibt hierbei Abweichungen von bis zu 20 % bei Struktur I und einem Winkel  $\theta = 60^\circ$ .

Im System  $Ar_2(HF)$  kompensieren sich  $E_{ind}^{(2)}[3,3]$  und  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  nicht vollständig aufgrund des Dipolmomentes des beteiligten Partners HF sowie der statischen Polarisierbarkeit von Ar, die experimentell zu 11,07 a.u. bestimmt wurde und damit etwa achtmal größer ist als diejenige von He [125]. Dennoch spielt die gesamte Dreikörperinduktionsenergie  $E_{IND}^{(2)}[3,3]$  gegenüber den anderen Wechselwirkungskomponenten eine untergeordnete Rolle.

Bei  $E_{exch}^{(1)}$  zeigt ein Vergleich mit den im CP100 erhaltenen Resultate ohne  $S^n$ -Näherung eine Übereinstimmung mit höchstens 2,5 % Abweichung bei der Struktur II am kürzesten Abstand  $R_{cm} = 5,0 a_0$ . Bei der rückskalierten Austauschinduktionsenergie ergeben sich für die Struktur I, bei der dieser Beitrag sowohl positiv als auch negativ sein kann, mit  $(S^2+S^3)$ -Näherung bis zu 16% zu niedrige Werte, bei Struktur II, bei der dieser Beitrag stets positiv ist,

ebenfalls niedrigere, d. h. zu wenig *repulsive* Werte. Für Struktur III, bei der  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  negativ ist, erhält man vom Absolutwert zu niedrige Werte, was dazu führt, dass das Dreikörperwechselwirkungspotential als zu wenig *attraktive* vorhergesagt wird. Die maximale Abweichung ist hierbei etwa  $-5,5 \mu H$  bei Struktur II und einem Abstand der Schwerpunkte von  $Ar_2$  einerseits und HF andererseits von  $5,0 a_0$ , was ca.  $-16 \%$  entspricht. Für alle Strukturen liegen für die nichtadditive Austauschdispersionsenergie  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$  Vergleichsdaten in  $(S^2+S^3)$ -Näherung vor. Bei dieser Energiekomponente erhält man mit der  $(S^2+S^3)$ -Näherung eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den nichtapproximierten Werten, und zwar wird diese mit Näherung als etwas zu repulsiv vorhergesagt, die Abweichungen liegen hier in der Größenordnung von etwa  $1 \%$ . Abschließend soll noch der Hinweis gegeben werden, dass sich bei der Induktionsenergie  $E_{ind}^{(2)}$  im CPHF-Formalismus im selben CP100-Basisatz beim Vergleich mit den Literaturangaben [18] Abweichungen von höchstens etwa  $1 \mu H$  bei einem Absolutwert von etwa  $25 \mu H$  (Struktur I,  $\theta = 0^\circ$ ) ergeben. Da diese Diskrepanzen durchaus noch innerhalb der Maschinengenauigkeit liegen, ist die wahrscheinliche Ursache dafür, dass unterschiedliche Schwellen für die numerische Genauigkeit von Integralen oder Konvergenzkriterien bei der iterativen Lösung der CKS-Gleichungen verwendet worden sind.

In der Zusammenfassung der hier durchgeführten Rechnungen kann allgemein die Aussage gemacht werden, dass die bisherige Näherungsmethode für alle Situationen, in denen die Fragmente in einer nicht zu „repulsiven“ Anordnung vorliegen, zwar ausreichend ist. Die Frage, inwiefern größere  $S^n$ -Fehler analog wie im Dimerfall in der Induktionsaustauschenergie durch Anwendung von  $\delta(HF)$ -Korrekturtermen beseitigt werden können, müsste aber in künftigen Arbeiten systematisch für Aggregate in stark repulsiver Anordnung untersucht werden.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Es wurde ein Algorithmus entwickelt, welcher es gestattet, für die Symmetrierte Rayleigh-Schrödinger(SRS)-Variante der symmetrie-adaptierten intermolekularen Störungstheorien(SAPT) die Austauschkorrekturen in zweiter und grundsätzlich auch beliebigen höheren Ordnungen mittels eines geschlossenen, analytischen Ausdrucks zu berechnen.

Dieser Ausdruck beruht auf Biorthogonalisierungsschemata, die in ähnlicher Weise in der Formulierung der VB-Theorie [126] oder anderen Varianten der Störungstheorie [89] [87] [88] bereits Anwendung fanden.

Da exakte Dichte- und Responseudichtematrizen im allgemeinen nicht zur Verfügung stehen, bedeutet dies zwar nicht, dass die so erhaltenen Austauschenergiebeiträge im Wortsinne „exakt“ sind, aber man erhält eine Formulierung, die einen unkomplizierten Zugang zu jenen Beiträgen im Mehrkörperfall für beliebig viele Monomerfragmente bietet.

Zunächst wurde die Gültigkeit der bisher verwendeten, auf einfachem Austausch von Elektronen unter den Monomeren beruhenden, so genannten  $S^2$ -Näherung, oder auch SEA(*single exchange approximation*), anhand von verschiedenen Modellsystemen überprüft. Diese Modellsysteme wurden gemäß den gängigen Vorstellungen über zwischenmolekulare Kräfte, welche als Elektrostatik, statische Polarisierung(Induktion) sowie dynamische Polarisierung (Dispersion) interpretiert werden, ausgewählt.

Allgemein konnte verifiziert werden, dass diese Näherung in Verbindung mit der  $\delta$ (HF)-Korrektur im Rahmen der Hybrid-SAPT-Methode, welche ein supermolekulares Hartree-Fock unter Hinzunahme der Korrelationskorrekturen aus DFT-SAPT darstellt, unproblematisch ist, da unphysikalische, also etwa bei kleinen Abständen attraktive statt repulsive Potentiale, wie sie in „reinem“ SAPT auftreten können, zuverlässig korrigiert werden. Von größerer Bedeutung könnte das hier vorgestellte Verfahren sein, wenn die intermole-



kulare SAPT-Methode auch in höheren Ordnungen angewendet werden soll, da gezeigt werden konnte [22], dass zumindest für einige polare Systeme die  $S^2$ -Näherung für den Beitrag  $E_{exch-ind}^{(3)}$  völlig unzureichend ist. Ebenso ist bisher noch nicht untersucht worden, welche Folgerungen dies für die anderen Beiträge  $E_{exch-ind-disp}^{(3)}$  und  $E_{exch-disp}^{(3)}$  hat.

Im zweiten Schritt wurde der hergeleitete Ausdruck für die Austauschkorrekturen auf den Fall dreier miteinander wechselwirkender Monomere übertragen. Vergleichsrechnungen für in der Literatur bereits beschriebene Systeme, die dort mit Hilfe verfeinerter Näherungen wie  $(S^2+S^3)$  für Beiträge der zweiten Ordnung durchgeführt wurden, zeigen weniger eindeutige Tendenzen. Das Vorzeichen der einzelnen  $E_{ind}^{(2)}[3,3]$  ist im Gegensatz zum paarweise additiven  $E_{ind}^{(2)}[2,3]$  nicht festgelegt; für deren Summe findet man mit wenigen Ausnahmen (hier:  $(H_2O)_3$  in der Struktur uud) ein entgegengesetztes Vorzeichen zur Austauschkorrektur  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$ , welche durch die bisher verwendete  $(S^2+S^3)$ -Näherung im allgemeinen als zu wenig repulsiv vorhergesagt wird.

Die nichtadditive Austauschdispersionsenergie  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$  benötigt zur Konvergenz einen hinreichend großen Basissatz, was besonders bedeutsam ist, da dieser Beitrag im Gegensatz zu den Zweikörpertermen im Verhältnis der Zusammensetzung der gesamten Dreikörper-Wechselwirkungsenergie eine viel größere Rolle spielt.

Da  $E_{exch-disp}^{(2)}[3,3]$  in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Testsystemen, falls es sich um reine Edelgascluster handelt, ebenso wie  $E_{exch-ind}^{(2)}[3,3]$  systematisch durch die  $(S^2+S^3)$ -Näherung unterschätzt wird und daher nicht immer auf Fehlerkompensation gehofft werden kann, wird es in künftigen Implementierungen von SAPT notwendig sein, diese Korrekturen im exakten neuen Formalismus zu berücksichtigen.

# Anhang A

## Determinantenalgebra

Die Herleitung der Ausdrücke für die Minorenzerlegung erfordert die Anwendung des Laplace'schen Entwicklungssatz für Determinanten und die Jacobi-Relationen für Unterdeterminanten beliebiger Ordnung. Diese Lehrsätze folgen aus der Graßmann'schen Algebra der Multilinearformen. Die nachfolgenden Erläuterungen entstammen weiterführender mathematischer Literatur [127] und sollen aufgrund geringer allgemeiner Bekanntheit dieses Zugangs etwas ausführlicher gebracht werden.

### A.1 Grundbegriffe

Gegeben sei ein zunächst endlich-dimensionaler Vektorraum  $V$  auf dem Körper  $K$  der komplexen Zahlen. Die Basis dieses Vektorraumes  $V$  bilde eine linear unabhängige Teilmenge von gemäß der Dimension  $n$  Vektoren  $\{\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_n\}$ , so dass jeder Vektor  $\mathbf{x} \in V$  als Linearkombination der Basisvektoren darstellbar ist:

$$\mathbf{x}_i = \sum_k \xi_i^k \mathbf{b}_k := \xi_i^k \mathbf{b}_k \quad (\text{A.1})$$

Hier und im folgenden soll die Einsteinsche Summationskonvention verwendet werden, gemäß der über hoch- und tiefstehende gleiche Indices summiert wird.

Eine Abbildung  $A : V \rightarrow V$  ist gegeben durch die Bildvektoren der Basis

$$A(\mathbf{b}_i) = a_i^j \mathbf{b}_j, \quad (\text{A.2})$$

wobei  $a_i^j$  die Matrixdarstellung von  $A$  ist.

Abbildungen  $\mathbf{f}$  von  $V$  in den zugehörigen Körper  $K$  heißen (Linear-)formen oder Funktionale und stellen Elemente eines Vektorraums  $V^*$  dar, welcher der

zu  $V$  *duale Raum* genannt wird. Man schreibt die Funktionswerte wie ein Skalarprodukt

$$f(\mathbf{x}) \equiv (f, \mathbf{x}) \quad (\text{A.3})$$

Die Basis des Dualraumes  $V^*$  kann definiert werden, indem man einen Satz Funktionale  $\{\mathbf{d}^1, \dots, \mathbf{d}^n\}$  angibt, so dass

$$(\mathbf{d}^k, \mathbf{b}_i) = \delta_i^k \quad (\text{A.4})$$

Diese Basis heißt die zu  $\{\mathbf{b}_i\}$  *duale* Basis, und die Vektorräume  $V^*$  und  $V$  bilden ein „duales Paar“  $(V^*, V)$ .

Gibt es eine injektive Abbildung  $I : V \rightarrow V^*$  und ist

$$I(\mathbf{x}) = \mathbf{x}, \quad \forall \mathbf{x} \in V,$$

sind die Vektorräume  $V$  und  $V^*$  identisch und heißen *symmetrisch*. Ein symmetrischer Vektorraum  $V$  auf dem Körper der komplexen Zahlen heißt hermitesch, wenn ein Skalarprodukt, auch *inneres Produkt* genannt,  $V \times V \rightarrow K$  definiert ist,

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{y} \rangle \in K; \mathbf{x}, \mathbf{y} \in V$$

und gleichzeitig gilt

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{y} \rangle = \langle \mathbf{y} | \mathbf{x} \rangle^* \quad (\text{A.5})$$

Diese Abbildung ist linear im zweiten Faktor und semilinear im ersten:

$$\langle \mathbf{x} | a\mathbf{y} + \mathbf{z} \rangle = a\langle \mathbf{x} | \mathbf{y} \rangle + \langle \mathbf{x} | \mathbf{z} \rangle \quad (\text{A.6})$$

$$\langle a\mathbf{x} + \mathbf{y} | \mathbf{z} \rangle = a^*\langle \mathbf{x} | \mathbf{z} \rangle + \langle \mathbf{y} | \mathbf{z} \rangle \quad (\text{A.7})$$

und heißt hermitesche Bilinearform.

Ist das Skalarprodukt positiv definit

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{x} \rangle > 0 \quad (\text{A.8})$$

heißt  $V$  ein unitärer Vektorraum, auf dem eine Norm

$$\|\mathbf{x}\| = \langle \mathbf{x} | \mathbf{x} \rangle^{1/2} \quad (\text{A.9})$$

und mit deren Hilfe eine Metrik definierbar ist.

## A.2 Multilineare Algebra

Quantenmechanische Vielteilchenzustände werden dargestellt als Elemente eines Tensorraumes, der aus den Hilberträumen der Einteilchenzustände in einer bestimmten Weise konstruiert werden kann. Tensorielle(dyadische) Produkte von Vektoren(Tensoren 1.Stufe) werden notiert als,

$$\mathbf{v} \otimes \mathbf{w} \in \mathbf{V} \otimes \mathbf{W} \quad (\text{A.10})$$

wobei das Distributivgesetz gilt. Das Produkt  $\mathbf{v} \otimes \mathbf{w}$  zweier Elemente aus  $\mathbf{V}$  und  $\mathbf{W}$  ist im allgemeinen zwar nicht Element eines der Vektorräume  $\mathbf{V}$  oder  $\mathbf{W}$ , aber Element eines neuen Vektorraums  $\mathbf{V} \otimes \mathbf{W}$ , der durch die tensoriellen Produkte der Basisvektoren von  $\mathbf{V}$  und  $\mathbf{W}$  aufgespannt wird und alle Linearkombinationen von Produkten von Elementen aus  $\mathbf{V}$  und  $\mathbf{W}$  enthält:

$$\sum_{i,j} a^{ij} \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{w}_j \equiv a^{ij} \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{w}_j \in \mathbf{V} \otimes \mathbf{W} \quad (\text{A.11})$$

Bildet man noch das direkte Produkt der p-stufigen Vektorräume  $\bigotimes_{i=1}^p \mathbf{V}_i$  und endlich die direkte Summe aller Teilräume, wobei

$$\bigotimes^0 \mathbf{V} = \mathbf{K}, \bigotimes^1 \mathbf{V} = \mathbf{V} \quad (\text{A.12})$$

erhält man mit

$$\bigoplus_{p=0}^{\infty} (\bigotimes^p \mathbf{V}) = \mathbf{K} \oplus \mathbf{V} \oplus (\bigotimes^2 \mathbf{V}) \oplus \dots \quad (\text{A.13})$$

einen Vektorraum, welcher in der Quantentheorie aus dem Hilbertraum für ein Einteilchensystem aufgebaut wird und die Bezeichnung *Fock-Raum* trägt.

Insbesondere benötigt man aufgrund des Pauli-Prinzips alternierende oder schiefsymmetrische Tensoren. Zu diesem Zweck bedient man sich des sogenannten *Graßmann-Produktes*, auch Dach- oder Keilprodukt genannt, welches folgende Eigenschaften hat:

Das Graßmann-Produkt ist assoziativ und distributiv,

$$\mathbf{x} \wedge (\mathbf{y} \wedge \mathbf{z}) = (\mathbf{x} \wedge \mathbf{y}) \wedge \mathbf{z} \quad (\text{A.14})$$

$$\mathbf{x} \wedge (\mathbf{y} + \mathbf{z}) = \mathbf{x} \wedge \mathbf{y} + \mathbf{x} \wedge \mathbf{z} \quad (\text{A.15})$$

sowie *antikommutativ*:

$$\mathbf{x} \wedge \mathbf{y} = -\mathbf{y} \wedge \mathbf{x} \quad (\text{A.16})$$

Aus der Antikommutativität folgt natürlich, dass das Keilprodukt eines Tensors mit sich selbst verschwindet:

$$\mathbf{x} \wedge \mathbf{x} = 0 \quad (\text{A.17})$$

Im Allgemeinen ist das Produkt zweier antisymmetrischer Tensoren nicht antisymmetrisch. Daher ist es zweckmäßig, einen *Antisymmetrisierungsoperator* als lineare Abbildung von einem Tensorraum  $\otimes^p V$  in sich selbst zu definieren.

Gegeben sei ein beliebiger Tensor  $T$  aus  $\otimes^p V$

$$T = f^{(a_1, \dots, a_p)} \mathbf{a}_1 \otimes \dots \otimes \mathbf{a}_p \quad (\text{A.18})$$

mit einer allgemeinen Funktion  $f^{(a_1, \dots, a_p)}$  von Koeffizienten. Dann ist der Antisymmetrisierer  $A$  gegeben als

$$A(T) = \frac{1}{p!} f^{(a_1, \dots, a_p)} \delta_{1, \dots, p}^{i_1, \dots, i_p} \mathbf{a}_1 \otimes \dots \otimes \mathbf{a}_p \quad (\text{A.19})$$

mit dem verallgemeinerten Kronecker-Symbol, auch Levi-Civita-Tensor genannt, welches definiert ist wie folgt:

$$\delta_{1, \dots, p}^{i_1, \dots, i_p} = \begin{cases} \text{sgn} \begin{pmatrix} k_1, \dots, k_p \\ i_p \dots i_1 \end{pmatrix} \\ 0 \quad \text{falls keine Permutation} \end{cases} \quad (\text{A.20})$$

Als letztes definieren wir noch das alternierende Produkt  $\oslash$  durch

$$T_1(p) \oslash T_2(q) = \frac{f(p+q)}{f(p)f(q)} A(T_1(p) \otimes T_2(q)) \quad (\text{A.21})$$

$f$  ist eine Funktion von natürlichen Zahlen, die nach Übereinkunft festgelegt wird; oft wählt man  $f(p) \equiv 1$  oder  $f(p) \equiv \sqrt{p!}$ .

Die mit der Verknüpfung  $\oslash$  definierte Algebra  $\left( \bigoplus_{p=0}^{\infty} A(\otimes^p V), \oslash \right)$  wird *Graßmann-Algebra* genannt [127].

### A.2.1 Multilineare Funktionale

Determinanten sind multilineare Abbildungen von alternierenden Tensoren in den zugehörigen Körper; sie stellen Skalarmultiplikationen mit dem schiefsymmetrischen Einheitstensor dar, woraus die wichtige Eigenschaft folgt, dass die Determinantenfunktion antisymmetrisch bei Vertauschung und linear in jedem ihrer Argumente ist. In diesem Abschnitt soll ihre Rolle herausgestellt werden, die ihr bei Zerlegungen des Fockraumes zukommt, falls mit nichtorthogonalen Sätzen von Basisvektoren gearbeitet wird.

### Laplace'scher Entwicklungssatz

Gegeben seien  $n$  Vektoren  $\{\alpha_i\}$ , die Elemente eines Vektorraumes mit der orthonormalen Basis  $\{b_i\}$  sind:

$$\alpha_i = a_i^j b_j \quad (\text{A.22})$$

Dann ist die Determinante der Koeffizientenmatrix  $A$  gegeben als der Koeffizient des Graßmann-Produktes der  $\{\alpha_i\}$  in der Darstellung der  $\{b_i\}$ :

$$(\alpha_1 \wedge \cdots \wedge \alpha_n) = \det A (b_1 \wedge \cdots \wedge b_n) \quad (\text{A.23})$$

Aufgrund der Antikommutativität des Graßmann-Produktes ist zu erkennen, dass die Determinante ihr Vorzeichen bei Vertauschung zweier Faktoren  $\alpha_i, \alpha_j$  ändert.

Der Laplace'sche Entwicklungssatz ergibt sich bei Anwendung des Assoziativgesetzes:

$$(\alpha_2 \wedge \cdots \wedge \alpha_n) = a_1^1 (b_2 \wedge b_3 \wedge \cdots \wedge b_n) + a_1^2 (b_1 \wedge b_3 \wedge \cdots \wedge b_n) + \dots \quad (\text{A.24})$$

Die Faktoren  $a_1^j$  sind in diesem Fall erste Kofaktoren (Unterdeterminanten, Minoren) der Determinante der Koeffizientenmatrix von  $A$ . Bei Multiplikation mit  $\{\alpha_1\}$  folgt unmittelbar der Laplace'sche Entwicklungssatz für Determinanten.

$$\det A = a_1^1 a_1^1 + a_1^2 a_1^2 + \dots \quad (\text{A.25})$$

Die Vorzeichen in dieser Entwicklung sind hierbei implizit gegeben durch die Reihenfolge der Faktoren in (A.24)

### Jacobi-Relationen

Die Jacobi-Relationen geben den Zusammenhang zwischen Kofaktoren einer Determinante und den Elementen der adjungierten und damit inversen Matrix. Wir wollen zunächst den Fall einfacher Kofaktoren behandeln.

Zweckmäßigerweise führt man zunächst einen  $m$ -stufigen komplementären Satz von  $\binom{p}{m}$  Vektoren  $\{\bar{b}^i\}$  ein mit der Eigenschaft

$$\bar{b}^i \wedge b_j = \delta_j^i [b_1 \wedge \cdots \wedge b_N] \quad (\text{A.26})$$

ein, welcher der Darstellung von Umkehrungen gegebener Abbildungen  $A$  mit der Koeffizientenmatrix  $\alpha_i^j$  dient. Für  $m = 1$  besteht dieser Satz von Vektoren

aus den Elementen  $\{b_1 \wedge b_2 \wedge \cdots \wedge b_{p-m}; b_1 \wedge b_2 \wedge \cdots \wedge b_{p-m-1} \wedge \cdots \wedge b_p; \dots; b_{m+1} \wedge \cdots \wedge b_p\}$  und ist orthonormal:

$$(\bar{b}^i, b_j) = \delta_j^i \quad (\text{A.27})$$

Ausgehend von

$$\bar{\alpha}^j = a_i^j \bar{b}^i \quad (\text{A.28})$$

kann man dann mit (A.22) den Laplace'schen Entwicklungssatz (A.24) in der speziellen Form

$$\bar{\alpha}^i \alpha_i = \det A \quad (\text{A.29})$$

schreiben.

Durch Vergleich mit (A.22) und (A.28) ergibt sich, dass die Minoren  $a_j^i$  mit den Elementen der inversen Matrix von A in Verbindung gebracht werden können:

$$a_j^i = \det A (\underline{A}^{-1})_i^j \quad (\text{A.30})$$

Diese einfache Jacobi-Relation lässt sich erweitern für den Fall  $m > 1$ . Die Koeffizienten von  $\bar{\alpha}_i$  in der m-stufigen komplementären Basis sind dann die m-ten Minoren von  $\det A$ . Der allgemeine Zusammenhang lautet dann:

$$a_{m p \dots u}^{i \dots n} = \det A \begin{vmatrix} \bar{a}_p^i & \dots & \bar{a}_u^i \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{a}_p^n & \dots & \bar{a}_u^n \end{vmatrix} \quad (\text{A.31})$$

Die Herleitung ist auf elementare Weise mit Hilfe des oben vorgestellten Kalküls mit Graßmann-Produkten möglich. Ausgangspunkt seien die Gleichungen (A.24) und (A.26); bildet man das Keilprodukt nur von (n-p) Faktoren, erhält man die Minoren n-ter Stufe als Koeffizienten in der Entwicklung nach Produktvektoren der Basis

$$(\alpha_{p+1} \wedge \cdots \wedge a_n) = a_{p+1 \dots p}^{1 \dots p} (b_{p+1} \wedge \cdots \wedge b_n) + \dots \quad (\text{A.32})$$

Durch Bilden des Keilproduktes mit  $(b_1 \wedge \cdots \wedge b_p)$  verschwinden alle weiteren Summanden und man erhält im folgenden Schritt

$$(b_1 \wedge \cdots \wedge b_p) \wedge (\alpha_{p+1} \wedge \cdots \wedge a_n) = a_{p+1 \dots p}^{1 \dots p} (b_1 \wedge \cdots \wedge b_n) \quad (\text{A.33})$$

Dreht man (A.22) durch Multiplikation mit der inversen Koeffizientenmatrix um, kann man gemäß (A.23)  $(b_1 \wedge \cdots \wedge b_p)$  zusammensetzen und in obiger Gleichung eliminieren.

$$(b_1 \wedge \cdots \wedge b_p) = (\alpha_1 \wedge \cdots \wedge \alpha_p) \begin{vmatrix} \bar{a}_1^1 & \cdots & \bar{a}_p^1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{a}_1^p & \cdots & \bar{a}_p^p \end{vmatrix} \quad (\text{A.34})$$

Es folgt

$$(\alpha_1 \wedge \cdots \wedge \alpha_n) \begin{vmatrix} \bar{a}_1^1 & \cdots & \bar{a}_p^1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{a}_1^p & \cdots & \bar{a}_p^p \end{vmatrix} = a_{p1\dots p}^{1\dots p} (b_1 \wedge \cdots \wedge b_n) \quad (\text{A.35})$$

Durch Substitution von  $(\alpha_1 \wedge \cdots \wedge \alpha_n)$  mit Hilfe von (A.23) gelangt man schließlich zu der äußerst nützlichen Jacobi-Relation für beliebige Minoren (A.31).

### A.3 Zerlegung von Minoren mit substituierten Zeilen

Nun sind wir in die Lage versetzt, die bei der Berechnung von Matrixelementen im Rahmen der intermolekularen Störungstheorie ab zweiter Ordnung auftretenden Kofaktoren der Überlappungsmatrix so zu faktorisieren, dass in den einzelnen Faktoren einerseits entweder nur Grundzustandsüberlappungsmatrixelemente vorkommen oder nur das Matrixelement der Anregungsüberlappungsmatrix.

Zur Nomenklatur der besetzten und virtuellen Orbitale siehe Kapitel 3. Anregungsüberlappungsmatrizen der Art  $\mathcal{S}_{ia}$  erhält man durch Ersetzung der Matrixelemente  $S_{ri}$  in einer oder mehrerer Spalten durch solche, in welchen statt des besetzten Orbitals  $i$  das virtuelle Orbital  $a$  auftritt.

Es gilt wiederum

$$\mathcal{S}_{ia} = \sum_k \mathcal{S}^{ki} S_{ka} = \mathcal{S} \sum_k D_{ik} S_{ka} \quad (\text{A.36})$$

Die Minoren der einfach angeregten Überlappungsmatrix erhält man durch Benutzung der jeweiligen zweiten Minoren der Grundzustandsüberlappungs-



matrix

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_{ia}^{rs} &= \sum_k \mathcal{S}^{kr,is} S_{ka} = \sum_k \mathcal{S} [D_{ik} D_{sr} - D_{ir} D_{sk}] S_{ka} \\
&= \sum_k \mathcal{S} \left[ \frac{\mathcal{S}^{ki}}{\mathcal{S}} D_{sr} - D_{ir} \frac{\mathcal{S}^{ks}}{\mathcal{S}} \right] S_{ka} = \mathcal{S}_{ia} D_{sr} - D_{ir} \mathcal{S}_{sa} \\
&= \mathcal{S}_{ia} \frac{\mathcal{S}}{\mathcal{S}} - \mathcal{S}_{sa} \frac{\mathcal{S}_{ri}}{\mathcal{S}}
\end{aligned} \tag{A.37}$$

oder

$$\mathcal{S} \mathcal{S}_{ia}^{rs} = \mathcal{S}_{ia} \mathcal{S}^{rs} - \mathcal{S}_{sa} \mathcal{S}^{ri} \tag{A.38}$$

Auf entsprechende Weise erhält man die Minoren zweiter Ordnung der einfachen Anregungsüberlappungsmatrix

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_{ia}^{rs,tu} &= \sum_k \mathcal{S}^{krs,itu} S_{ka} = \mathcal{S} \sum_k [D_{ik} D_{tr} D_{us} + D_{ir} D_{ts} D_{uk} + D_{is} D_{tk} D_{ur} \\
&\quad - D_{uk} D_{tr} D_{is} - D_{ur} D_{ts} D_{ik} - D_{us} D_{tk} D_{ir}] S_{ka} = \mathcal{S} \sum_k \left[ \frac{\mathcal{S}^{ki} D_{tr} D_{us}}{\mathcal{S}} + \right. \\
&\quad \left. \frac{\mathcal{S}^{ku} D_{ir} D_{ts}}{\mathcal{S}} + \frac{\mathcal{S}^{kt} D_{ur} D_{is}}{\mathcal{S}} - \frac{\mathcal{S}^{ku} D_{tr} D_{is}}{\mathcal{S}} - \frac{\mathcal{S}^{ki} D_{ts} D_{ur}}{\mathcal{S}} - \frac{\mathcal{S}^{kt} D_{ir} D_{us}}{\mathcal{S}} \right] S_{ka} \\
&= \mathcal{S}_{ia} D_{tr} D_{us} + \mathcal{S}_{ua} D_{ir} D_{ts} + \mathcal{S}_{ta} D_{is} D_{ur} - \mathcal{S}_{ua} D_{tr} D_{is} - \mathcal{S}_{ia} D_{ur} D_{ts} - \mathcal{S}_{ta} D_{us} D_{ir}
\end{aligned} \tag{A.39}$$

Durch geeignetes Faktorisieren ergibt sich

$$\mathcal{S} \mathcal{S}_{ia}^{rs,tu} = \mathcal{S}_{ia} \mathcal{S}^{rs,tu} - \mathcal{S}_{ua} \mathcal{S}^{rs,ti} - \mathcal{S}_{ta} \mathcal{S}^{rs,iu} \tag{A.40}$$

Zur Berechnung der Dispersionsenergie in zweiter Ordnung Störungstheorie benötigt man Matrixelemente des Störpotentials mit zweifach angeregten Determinanten. Das Anregungsüberlappungsintegral ergibt sich durch

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_{ia,jb} &= \sum_k S_{ka} \mathcal{S}_{jb}^{ki} = \sum_k S_{ka} [\mathcal{S}_{jb} D_{ik} - \mathcal{S}_{ib} D_{jk}] \\
&= \sum_k \left[ \mathcal{S}_{jb} \frac{\mathcal{S}^{ik}}{\mathcal{S}} - \mathcal{S}_{ib} \frac{\mathcal{S}^{jk}}{\mathcal{S}} \right] S_{ka} = \mathcal{S}_{jb} \frac{\mathcal{S}_{ia}}{\mathcal{S}} - \mathcal{S}_{ib} \frac{\mathcal{S}_{ja}}{\mathcal{S}}
\end{aligned} \tag{A.41}$$

$$\mathcal{S} \mathcal{S}_{ia,jb} = \mathcal{S}_{jb} \mathcal{S}_{ia} - \mathcal{S}_{ib} \mathcal{S}_{ja} \tag{A.42}$$

Nach dem selben Schema lassen sich auch die ersten und zweiten Kofaktoren der doppelt Anregungsüberlappungsmatrix in eine Summe von Produkten

zerlegen, in deren Summanden nur noch Faktoren mit höchstens Einfachanregungen auftreten.

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_{ia,jb}^{rs} &= \sum_k [\mathcal{S}_{jb}^{kr,is}] S_{ka} = \frac{1}{\mathcal{S}} \sum_k [\mathcal{S}_{jb} \mathcal{S}^{kr,is} - \mathcal{S}_{sb} \mathcal{S}^{kr,ij} - \mathcal{S}_{ib} \mathcal{S}^{kr,js}] S_{ka} \\
&= \frac{1}{\mathcal{S}} \sum_k [\mathcal{S}_{jb} \mathcal{S} [D_{ik} D_{sr} - D_{ir} D_{sk}] - \mathcal{S}_{sb} \mathcal{S} [D_{ik} D_{jr} - D_{ir} D_{jk}] \\
&\quad - \mathcal{S}_{ib} \mathcal{S} [D_{jk} D_{sr} - D_{jr} D_{sk}]] S_{ka} \\
&= \frac{1}{\mathcal{S}} [\mathcal{S}_{jb} [\mathcal{S}_{ia} D_{sr} - D_{ir} \mathcal{S}_{sa}] - \mathcal{S}_{sb} [\mathcal{S}_{ia} D_{jr} - D_{ir} \mathcal{S}_{ja}] - \mathcal{S}_{ib} [\mathcal{S}_{ja} D_{sr} - D_{jr} \mathcal{S}_{sa}]]
\end{aligned} \tag{A.43}$$

Durch Umformung unter Benutzung des obigen Ergebnisses folgt

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_{ia,jb}^{rs} &= \frac{1}{\mathcal{S}} \left\{ \frac{\mathcal{S}^{rs}}{\mathcal{S}} [\mathcal{S}_{jb} \mathcal{S}_{ia} - \mathcal{S}_{ib} \mathcal{S}_{ja}] - \frac{\mathcal{S}^{ri}}{\mathcal{S}} [\mathcal{S}_{jb} \mathcal{S}_{sa} - \mathcal{S}_{ja} \mathcal{S}_{sb}] - \right. \\
&\quad \left. \frac{\mathcal{S}^{rj}}{\mathcal{S}} [\mathcal{S}_{ia} \mathcal{S}_{sb} - \mathcal{S}_{ib} \mathcal{S}_{sa}] \right\} = \frac{1}{\mathcal{S}} [\mathcal{S}^{rs} \mathcal{S}_{ia,jb} - \mathcal{S}^{ri} \mathcal{S}_{sa,jb} - \mathcal{S}^{rj} \mathcal{S}_{ia,sb}]
\end{aligned} \tag{A.44}$$

und schließlich

$$\mathcal{S} \mathcal{S}_{ia,jb}^{rs} = \mathcal{S}_{ia,jb} \mathcal{S}^{rs} - \mathcal{S}_{sa,jb} \mathcal{S}^{ri} - \mathcal{S}_{ia,sb} \mathcal{S}^{rj} \tag{A.45}$$

Die zweiten Kofaktoren von zweifach angeregten Determinanten erhält man auf analoge Weise

$$\mathcal{S}_{ia,wb}^{rs,uv} = \sum_t \mathcal{S}_{ia}^{rst,uvw} S_{tb} \tag{A.46}$$

mit

$$\mathcal{S}_{ia}^{rst,uvw} = \sum_k \mathcal{S}^{rstk,uvw} S_{ka} \tag{A.47}$$

Nach Einsetzen der bereits gewonnenen Zwischenergebnisse und einigen elementaren Umformungen erhält man als Endergebnis

$$\begin{aligned}
\mathcal{S} \mathcal{S}_{ia,wb}^{rs,uv} &= \mathcal{S}_{ia,wb} \mathcal{S}^{rs,uv} + \mathcal{S}_{va,ib} \mathcal{S}^{rs,uw} - \mathcal{S}_{va,wb} \mathcal{S}^{rs,ui} - \\
&\quad \mathcal{S}_{ia,ub} \mathcal{S}^{rs,vw} - \mathcal{S}_{wa,ub} \mathcal{S}^{rs,vi} - \mathcal{S}_{va,ub} \mathcal{S}^{rs,iw}
\end{aligned} \tag{A.48}$$

# Anhang B

## Definition der Geometrien

### B.1 (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>

Die mit *uud* und *bif* bezeichneten Strukturen von (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> sind der Literatur [21] entnommen, die Definition der inneren Koordinaten dieser findet sich in [20]. Die O-H-Bindungslängen wurden festgelegt zu  $d = 0,9716257\text{\AA}$ , der Bindungswinkel beträgt  $\theta=104,69^\circ$ .

#### B.1.1 uud

Für die Struktur *uud* ergibt sich mit den internen Koordinaten (Längen in  $\text{\AA}$ , Winkel in Grad):

$$\begin{aligned}(R_1/R_2/R_3) &= (2, 83/2, 83/2, 83) \\ (\phi_1/\phi_2/\phi_3) &= (22, 83/21, 21/21, 41) \\ (\beta_1/\beta_2/\beta_3) &= (2, 94/ - 0, 20/0, 99) \\ (\alpha_1/\alpha_2/\alpha_3) &= (39, 47/39, 69/ - 49, 58)\end{aligned}$$

in  $(x, y, z)$ -Darstellung:

O1	0.00000000000000	0.000000000000	0.000000000000
H1	-0.77137126426596	-0.588692926752745	0.04983484279608
H2	-0.20118535272760	0.722568416208184	0.61763730347733858
O2	-1.415000000000	-2.45085189271	0.000000000000
H3	-0.50910157235310786	-2.8023573554112615	-0.00339160662477275
H4	-1.8983379965139364	-3.0212945433758374	0.62051274308242388
O3	1.41500000000000	-2.450851892709	0.000000000000
H5	1.2695310343811799	-1.4903241962332539	0.0167876515162362315
H6	2.0284488359801283	-2.5942592005463077	-0.73971032884112653

**B.1.2 bif**

$$\begin{aligned} (R_1/R_2/R_3) &= (2, 85/2, 95/2, 86) \\ (\phi_1/\phi_2/\phi_3) &= (21, 36/58, 40/19, 08) \\ (\beta_1/\beta_2/\beta_3) &= (-2, 32/52, 52/ - 1, 97) \\ (\alpha_1/\alpha_2/\alpha_3) &= (-32, 77/ - 52, 01/7, 53) \end{aligned}$$

In  $(x, y, z)$ -Darstellung:

O1	0.000000000000000	0.000000000000000	0.000000000000000
H1	-0.76862264821662	-0.59306721536475	-0.03933196675043
H2	-0.25939089151601	0.77472035423270	-0.52590991532446
O2	-1.47241061086675	-2.44018585214467	0.000000000000000
H3	-0.96416693722182	-2.74222631011505	0.77104891599005
H4	-0.99863218660179	-2.80516313689701	-0.76575589270753
O3	1.47757696388734	-2.44874790776623	0.000000000000000
H5	1.27361181678060	-1.49935910149180	-0.03340081117328
H6	2.43995375726934	-2.48967772404640	0.12732697514482

Die Strukturen *ada*(a:acceptor,d:donor) und *dad* sind  $C_{2v}$ -symmetrisch. Die Bindungslängen und -winkel im  $H_2O$ -Molekül sind identisch denen bei *uud* und *bif* gewählt.  $R$  bezeichnet die O-O-Abstände,  $\phi$  ist der Winkel, der durch die drei Sauerstoffatome eingeschlossen wird, und  $\theta$  ist der Winkel zwischen der Symmetrieachse eines „äußeren“  $H_2O$ -Moleküls und der anliegenden O-O-Verbindungsline.

**B.1.3 ada**

$$R = 3, 0; \theta = 66, 44^\circ; \phi = 128, 02^\circ$$

O1	2.6966116284238035	-1.3146428128771412	0.0000000000000000
H1	3.1483031062368361	-0.92954304610557359	-0.76923954617794643
H2	3.1483031062368361	-0.92954304610557359	0.76923954617794643
O2	-2.6966116284238035	-1.3146428128771412	0.0000000000000000
H3	-3.1483031062368361	-0.92954304610557359	-0.76923954617794643
H4	-3.1483031062368361	-0.92954304610557359	0.76923954617794643
O3	0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000
H5	-0.76923954617794643	-0.59357141229715316	0.0000000000000000
H6	0.76923954617794643	-0.59357141229715316	0.0000000000000000

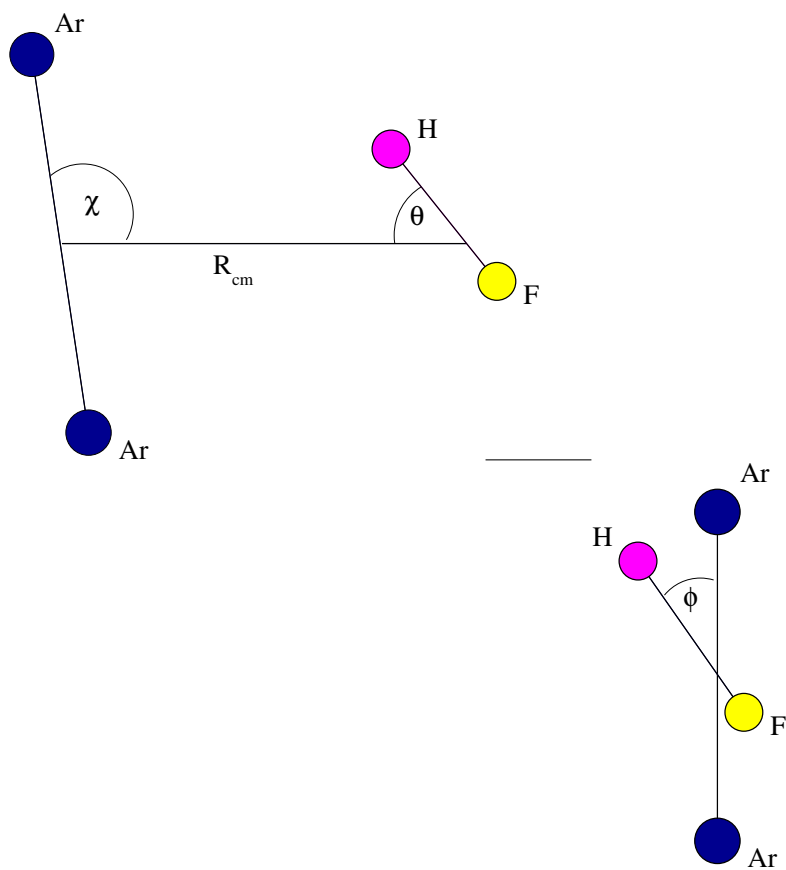
**B.1.4 dad**

$R = 2, 98; \theta = 112, 34^\circ; \phi = 146, 57^\circ$

O1	2.8540867490175432	-0.8570815766789576	0.0000000000000000
H1	1.8827510892178583	-0.83334264447885098	0.0000000000000000
H2	3.0774439502134059	-1.8026861777540697	0.0000000000000000
O2	-2.8540867490175432	-0.8570815766789576	0.0000000000000000
H3	-1.8827510892178583	-0.83334264447885098	0.0000000000000000
H4	-3.0774439502134059	-1.8026861777540697	0.0000000000000000
O3	0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000
H5	0.0000000000000000	0.59357141229715316	-0.76923954617794643
H6	0.0000000000000000	0.59357141229715316	0.76923954617794643

### B.1.5 $\text{Ar}_2(\text{HF})$

Die Strukturparameter für diesen Komplex sind der Literatur [18] entnommen. In allen Fällen wurde für den mittleren Bindungsabstand des Schwingungsgrundzustandes im System HF der Wert  $R = 1.7624a_0$  zugrunde gelegt. Zur Berechnung der Lage des Schwerpunktes wurde das Verhältnis  $M_H/(M_H + M_F) = 0.050362$  gesetzt. Der Winkel zwischen der Verbindungslinie der Ar-Atome sowie der Verbindungslinie der Schwerpunkte Ar/Ar und H/F ist der Parameter  $\chi$ ; der entsprechende Winkel, welcher eingeschlossen wird von den Schwerpunkten der Systeme und dem H-Atom ist  $\theta$ ; schließlich wird der Diederwinkel zwischen den Verbindungslinien Ar-Ar sowie H-F mit  $\phi$  bezeichnet.



# Anhang C

## Tabellen

Tabelle C.1: Ne<sub>2</sub>,  $\delta(\text{HF})$ , aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol

R(Å)	$\delta(\text{HF})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2:E^{(2)})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2:E^{(1)},E^{(2)})$
1.59	-12.94295	-2.04954	7.72800
1.65	-9.81742	-3.93619	1.61900
1.72	-7.32249	-4.15923	-1.01201
1.79	-5.38863	-3.69216	-1.91348
1.85	-3.92257	-3.01477	-2.01164
1.98	-2.02706	-1.76836	-1.45099
2.12	-1.02243	-0.94902	-0.84920
2.38	-0.24957	-0.24370	-0.23395
2.65	-0.05987	-0.05940	-0.05845
2.91	-0.01444	-0.01440	-0.01431
3.18	-0.00350	-0.00350	-0.00349
3.44	-0.00085	-0.00085	-0.00085
3.70	-0.00021	-0.00021	-0.00021
3.97	-0.00005	-0.00005	-0.00005
4.23	-0.00001	-0.00001	-0.00001
4.50	-0.00000	-0.00000	-0.00000
4.76	-0.00000	-0.00000	-0.00000
5.03	-0.00000	-0.00000	-0.00000
5.29	-0.00000	-0.00000	-0.00000

Tabelle C.2: Ne<sub>2</sub>, HF-SAPT/aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}(S^2)$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}(S^2)$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}(S^2)$
1.59	-111.2692	375.3359	362.5029	-180.2139	184.2326	169.9350	-40.5202	12.1961	13.1494
1.65	-80.9196	275.9502	268.6590	-125.5689	128.7516	121.0325	-32.6660	9.6565	10.2185
1.72	-58.8146	202.8174	198.6867	-87.5343	89.9645	85.8127	-26.3571	7.5704	7.8993
1.79	-42.7297	149.0282	146.6937	-61.0668	62.8743	60.6476	-21.2883	5.8865	6.0775
1.85	-31.0331	109.4803	108.1637	-42.6421	43.9601	42.7686	-17.2151	4.5456	4.6557
1.98	-16.3544	59.0480	58.6314	-20.8541	21.5265	21.1870	-11.3089	2.6654	2.7013
2.12	-8.6114	31.8215	31.6905	-10.2376	10.5671	10.4708	-7.4893	1.5366	1.5479
2.38	-2.3893	9.2227	9.2099	-2.4904	2.5654	2.5577	-3.4007	0.4953	0.4963
2.65	-0.6683	2.6671	2.6659	-0.6147	0.6311	0.6305	-1.6366	0.1567	0.1568
2.91	-0.1887	0.7687	0.7686	-0.1548	0.1583	0.1583	-0.8378	0.0492	0.0492
3.18	-0.0532	0.2213	0.2213	-0.0397	0.0404	0.0404	-0.4550	0.0152	0.0152
3.44	-0.0148	0.0640	0.0640	-0.0101	0.0103	0.0103	-0.2613	0.0046	0.0046
3.70	-0.0041	0.0186	0.0186	-0.0025	0.0026	0.0026	-0.1579	0.0014	0.0014
3.97	-0.0011	0.0054	0.0054	-0.0006	0.0006	0.0006	-0.0999	0.0004	0.0004
4.23	-0.0003	0.0015	0.0015	-0.0001	0.0001	0.0001	-0.0656	0.0001	0.0001
4.50	-8.7E-05	0.0004	0.0004	-3.51E-05	3.51E-05	3.5E-05	-0.0445	3.3E-05	3.3E-05
4.76	-2.8E-05	0.0001	0.0001	-9.32E-06	9.03E-06	9.0E-06	-0.0310	9.9E-06	9.9E-06
5.03	-9.5E-06	3.5E-05	3.5E-05	-2.70E-06	2.5E-06	2.5E-06	-0.0220	3.2E-06	3.2E-06
5.29	-3.2E-06	1.0E-05	1.0E-05	-8.4E-07	7.6E-07	7.6E-07	-0.0159	1.0E-06	1.0E-06



Tabelle C.3: NeNa<sup>+</sup>, HF-SAPT/aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)} (S^2)$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)} (S^2)$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)} (S^2)$
1.85	-12.3053	65.2271	64.8173	-55.5124	38.5683	38.0336	-3.9848	0.8186	0.8470
1.92	-8.6530	46.7423	46.5233	-43.1379	27.5599	27.2778	-3.1316	0.5859	0.6010
1.98	-6.0916	33.5023	33.3855	-33.9674	19.7180	19.5693	-2.4827	0.4200	0.4280
2.05	-4.2757	24.0063	23.9441	-27.1069	14.1277	14.0494	-1.9848	0.3018	0.3060
2.12	-2.9711	17.1859	17.1529	-21.9256	10.1393	10.0981	-1.6020	0.2175	0.2197
2.25	-1.3493	8.7674	8.7583	-14.9216	5.2492	5.2379	-1.0764	0.1145	0.1151
2.38	-0.5382	4.4465	4.4440	-10.6504	2.7292	2.7261	-0.7464	0.0614	0.0615
2.51	-0.1670	2.2458	2.2451	-7.9133	1.4198	1.4190	-0.5259	0.0335	0.0335
2.65	-0.0169	1.1304	1.1302	-6.0774	0.7374	0.7371	-0.3740	0.0185	0.0185
2.91	0.0306	0.2836	0.2836	-3.8634	0.1976	0.1976	-0.1943	0.0057	0.0057
3.18	0.0021	0.0711	0.0711	-2.6296	0.0532	0.0532	-0.1059	0.0017	0.0017
3.44	-0.0165	0.0188	0.0188	-1.8695	0.0149	0.0149	-0.0611	0.0004	0.0004
3.70	-0.0238	0.0054	0.0054	-1.3703	0.0044	0.0044	-0.0372	0.0001	0.0001
3.97	-0.0263	0.0017	0.0017	-1.0283	0.0013	0.0013	-0.0236	1.9E-05	1.9E-05
4.23	-0.0250	0.0005	0.0005	-0.7866	0.0004	0.0004	-0.0155	1.6E-06	1.6E-06

Tabelle C.4: NeNa<sup>+</sup>,  $\delta(\text{HF})$ , aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol

R(Å)	$\delta(\text{HF})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2:E^{(2)})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2:E^{(1)},E^{(2)})$
1.85	1.51845	2.05311	2.46299
1.92	1.41199	1.69411	1.91307
1.98	1.22412	1.37284	1.48967
2.05	1.00565	1.08395	1.14613
2.12	0.78882	0.82997	0.86292
2.25	0.42302	0.43433	0.44342
2.38	0.17440	0.17749	0.17994
2.51	0.02762	0.02846	0.02911
2.65	-0.04731	-0.04708	-0.04691
2.91	-0.08358	-0.08356	-0.08355
3.18	-0.06652	-0.06652	-0.06652
3.44	-0.04410	-0.04410	-0.04410
3.70	-0.02747	-0.02747	-0.02747
3.97	-0.01675	-0.01675	-0.01675
4.23	-0.01017	-0.01017	-0.01017

Tabelle C.5: HeCl<sup>-</sup>, HF-SAPT /aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}(S^2)$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}(S^2)$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}(S^2)$
1.32	-385.7691	1493.8913	1135.2170	-692.4181	676.0849	319.5660	-123.3160	-25.6843	-22.3733
1.46	-259.3168	998.9369	823.2307	-373.1475	370.2998	214.4100	-93.1849	-4.4120	4.2901
1.59	-171.9890	664.5395	580.4997	202.4676	204.3546	137.7529	-69.8025	3.5392	6.7438
1.72	-113.2463	441.2268	401.6725	-111.6017	114.4568	86.3621	-52.0110	5.7824	6.9592
1.85	-74.3390	293.0153	274.5857	-63.1235	65.4774	53.6696	-38.6548	5.7201	6.1525
2.12	-32.0777	130.0255	126.0743	-22.6527	23.2092	21.0871	-21.3424	3.8438	3.9017
2.38	-14.0126	58.5091	57.6583	-9.7965	9.1829	8.7806	-11.8551	2.1644	2.1712
2.65	-6.2389	26.7946	26.6076	-5.0318	3.9711	3.8896	-6.6508	1.1380	1.1384
2.91	-2.8381	12.5012	12.4590	-2.9240	1.8206	1.8030	-3.7794	0.5800	0.5798
3.18	-1.3180	5.9377	5.9279	-1.8432	0.8635	0.8595	-2.1827	0.2917	0.2916
3.44	-0.6231	2.8663	2.8639	-1.2305	0.4177	0.4168	-1.2853	0.1463	0.1463
3.70	-0.2987	1.4036	1.4030	-0.8590	0.2046	0.2044	-0.7736	0.0736	0.0736
3.97	-0.1445	0.6960	0.6958	-0.6220	0.1012	0.1012	-0.4768	0.0372	0.0372
4.23	-0.0702	0.3489	0.3488	-0.4642	0.0505	0.0505	-0.3011	0.0189	0.0189
4.50	-0.0342	0.1765	0.1765	-0.3552	0.0254	0.0254	-0.1950	0.0096	0.0096
4.76	-0.0167	0.0900	0.0900	-0.2776	0.0128	0.0128	-0.1295	0.0049	0.0049
5.03	-0.0082	0.0463	0.0463	-0.2207	0.0065	0.0065	-0.0883	0.0025	0.0025

Tabelle C.6: HeCl<sup>-</sup>,  $\delta(\text{HF})$ , aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol

R(Å)	$\delta(\text{HF})$	$\delta(\text{HF})(S^2:E^{(2)})$	$\delta(\text{HF})(S^2:E^{(1)},E^{(2)})$
1.32	-285.93060	70.58837	429.26265
1.46	-181.85165	-25.96186	149.74433
1.59	-119.33536	-52.73373	31.30603
1.72	-79.88577	-51.79104	-12.23674
1.85	-54.07505	-42.26728	-23.83771
2.12	-25.12948	-23.00729	-19.05610
2.38	-11.75637	-11.35409	-10.50329
2.65	-5.52409	-5.44254	-5.25556
2.91	-2.61205	-2.59445	-2.55218
3.18	-1.24542	-1.24142	-1.23157
3.44	-0.59943	-0.59849	-0.59613
3.70	-0.29128	-0.29105	-0.29047
3.97	-0.14279	-0.14274	-0.14259
4.23	-0.07053	-0.07052	-0.07048
4.50	-0.03504	-0.03503	-0.03502
4.76	-0.01746	-0.01746	-0.01746
5.03	-0.00870	-0.00870	-0.00870

Table C.7:  $\text{Li}^+\text{F}^-$ , HF-SAPT/aug-cc-pCVQZ, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)} (S^2)$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)} (S^2)$
0.93	-1315.631739	2361.701818	1958.132552	-1026.438492	905.2077157	505.6512984
0.99	-1260.027874	1778.978461	1538.252767	-818.1649840	718.6931675	468.3224910
1.06	-1203.848734	1344.291615	1200.855141	-665.7007201	580.5455771	422.8808714
1.12	-1149.658976	1019.467123	933.9317414	-550.7537521	474.5776037	374.8223357
1.19	-1098.493004	776.1164786	724.9935783	-461.6965935	390.9910453	327.5971969
1.26	-1050.644758	593.2362489	562.5771654	-391.0456805	323.6879651	283.2371108
1.32	-1006.065996	455.3162314	436.8514688	-333.8883565	268.7243258	242.8150973
1.46	-925.9096966	271.5412852	264.7434464	-247.8252218	185.8796641	175.1389686
1.59	-856.2094918	164.5446478	161.9872288	-187.1758722	128.6799609	124.1703024
1.72	-795.2994624	101.2112892	100.2275034	-143.2292273	89.00907375	87.09285790
1.85	-741.7874110	63.10951125	62.72281089	-110.7999980	61.51367260	60.69013393
1.98	-694.5302037	39.83395264	39.67884656	-86.54565134	42.49201606	42.13423539
2.12	-652.5908860	25.41709698	25.35371121	-68.20682655	29.35506714	29.19801972
2.38	-581.6680874	10.63902244	10.62790079	-43.42544729	14.03764958	14.00651272
2.65	-524.2230820	4.588424164	4.586361544	-28.50181304	6.740748604	6.734363764
2.91	-476.9112278	2.027363205	2.026962420	-19.24934805	3.255467171	3.254117475
3.18	-437.3376952	0.9139309725	0.9138499387	-13.35163528	1.582390057	1.582096871
3.44	-403.7813152	0.4186403288	0.4186234238	-9.488645670	0.7735263900	0.7734612638
3.70	-374.9812973	0.1943923537	0.1943887313	-6.894440464	0.3801772800	0.3801625013
3.97	-349.9999741	0.09143536500	0.09143457750	-5.109923411	0.1879740450	0.1879706325
4.23	-328.1321012	0.04349265375	0.04349249625	-3.853439415	0.09345212625	0.09345131250

Tabelle C.8:  $\text{Li}^+\text{F}^-$ ,  $\delta(\text{HF})$ , aug-cc-pCVQZ, E in kJ/mol

R(Å)	$\delta(\text{HF})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2:E^{(2)})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2:E^{(1)},E^{(2)})$
0.93	-495.50369	-95.94727	307.62199
0.99	-378.12720	-127.75653	112.96917
1.06	-290.27015	-132.60545	10.83103
1.12	-222.92183	-123.16657	-37.63118
1.19	-170.68999	-107.29614	-56.17324
1.26	-130.02438	-89.57353	-58.91445
1.32	-98.39548	-72.48625	-54.02149
1.46	-55.03271	-44.29201	-37.49418
1.59	-29.71382	-25.20416	-22.64674
1.72	-15.49541	-13.57919	-12.59541
1.85	-7.92020	-7.09666	-6.70996
1.98	-4.17823	-3.82045	-3.66534
2.12	-2.54421	-2.38716	-2.32377
2.38	-1.93891	-1.90777	-1.89665
2.65	-2.20685	-2.20046	-2.19840
2.91	-2.31490	-2.31355	-2.31315
3.18	-2.15261	-2.15232	-2.15224
3.44	-1.82992	-1.82986	-1.82984
3.70	-1.46072	-1.46071	-1.46070
3.97	-1.11590	-1.11590	-1.11589
4.23	-0.82630	-0.82630	-0.82630

Tabelle C.9: ArHF, HF-SAPT/aug-cc-pVQZ, E in mH

R( $a_0$ )	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}(S^2)$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}(S^2)$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}(S^2)$
2.5	-14.5096	157.4700	147.4681	-134.7950	107.1335	92.6067	-23.4940	4.4371	4.9871
2.75	-11.3333	99.0234	94.7150	-76.6450	58.7304	53.1041	-17.1025	3.3683	3.5764
3.0	-8.0018	61.6962	59.8839	-44.0939	32.2831	30.1397	-12.4345	2.4169	2.4937
3.25	-5.3438	38.1406	37.3932	-25.7102	17.7959	16.9900	-9.0452	1.6726	1.7001
3.5	-3.4471	23.4229	23.1197	-15.2201	9.8380	9.5381	-6.5932	1.1294	1.1390
4.0	-1.3470	8.6922	8.6443	-5.6229	3.0321	2.9915	-3.5409	0.4911	0.4922
4.5	-0.5003	3.1718	3.1646	-2.2556	0.9452	0.9398	-1.9400	0.2053	0.2054
5.00	-0.1790	1.1427	1.1416	-0.9929	0.2978	0.2971	-1.0898	0.0837	0.0837
5.5	-0.0611	0.4076	0.4075	-0.4809	0.0947	0.0946	-0.6305	0.0334	0.0334
6.0	-0.0186	0.1443	0.1442	-0.2548	0.0303	0.0303	-0.3771	0.0131	0.0131
6.5	-0.0042	0.0507	0.0507	-0.1450	0.0098	0.0098	-0.2337	0.0050	0.0050
7.0	-0.0002	0.0177	0.0177	-0.0891	0.0032	0.0032	-0.1501	0.0019	0.0019

Tabelle C.10: Ar(HF),  $\delta(\text{HF})$ , aug-cc-pVQZ, E in mH

$R(a_0)$	$\delta(\text{HF})$	$\delta(\text{HF})(S^2:E^{(2)})$	$\delta(\text{HF})(S^2:E^{(1)},E^{(2)})$
2.50	-22.86163	-8.33478	1.66707
2.75	-14.50629	-8.87998	-4.57157
3.00	-8.99993	-6.85651	-5.04416
3.25	-5.50659	-4.70070	-3.95328
3.50	-3.34114	-3.04129	-2.73814
4.00	-1.21639	-1.17582	-1.12792
4.50	-0.44269	-0.43731	-0.43005
5.00	-0.16264	-0.16193	-0.16087
5.50	-0.06063	-0.06054	-0.06039
6.00	-0.02303	-0.02302	-0.02300
6.50	-0.00895	-0.00895	-0.00895



Table C.11:  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , HF-SAPT/aug-cc-pvqz, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)} (S^2)$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)} (S^2)$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)} (S^2)$
1.25	-159.8496	348.8577	328.1649	-185.1965	139.8000	119.7433	-58.8695	14.7507	15.7294
1.38	-117.3951	220.8713	211.9363	-108.2680	78.9035	71.0263	-43.0145	10.6342	10.9919
1.51	-86.3916	138.8749	135.0857	-63.9888	44.5823	41.5350	-31.4566	7.6055	7.7350
1.65	-64.3050	86.8450	85.2609	-38.3067	25.2378	24.0780	-23.0483	5.2919	5.3367
1.78	-48.6809	54.0731	53.4185	-23.2733	14.3265	13.8839	-16.9356	3.6127	3.6272
1.91	-37.5850	33.5498	33.2819	-14.3760	8.1608	7.9937	-12.4907	2.4328	2.4370
2.17	-23.8071	12.8085	12.7646	-5.7980	2.6782	2.6546	-6.8918	1.0731	1.0732
2.44	-16.2224	4.8481	4.8411	-2.5351	0.8914	0.8881	-3.8893	0.4619	0.4618
2.70	-11.7074	1.8235	1.8224	-1.2077	0.3004	0.3000	-2.2527	0.1952	0.1951
2.97	-8.8163	0.6827	0.6826	-0.6264	0.1025	0.1024	-1.3442	0.0812	0.0812
3.23	-6.8506	0.2547	0.2547	-0.3514	0.0354	0.0354	-0.8286	0.0333	0.0333

Tabelle C.12:  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\delta(\text{HF})$ , aug-cc-pVQZ, E in kJ/mol

R(Å)	$\delta(\text{HF})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2:E^{(2)})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2:E^{(1)},E^{(2)})$
1.25	-42.21333	-26.93206	-11.16612
1.38	-26.09403	-20.09230	-13.28472
1.51	-15.95890	-13.63718	-10.75014
1.65	-9.69892	-8.81069	-7.60377
1.78	-5.87443	-5.53723	-5.03849
1.91	-3.55364	-3.42628	-3.22210
2.17	-1.30367	-1.28566	-1.25220
2.44	-0.48356	-0.48102	-0.47566
2.70	-0.18287	-0.18252	-0.18167
2.97	-0.07108	-0.07103	-0.07090
3.23	-0.02863	-0.02862	-0.02860

Tabelle C.13: Ar<sub>2</sub>, DFT-SAPT (ZMP)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$ (S <sup>2</sup> )	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$ (S <sup>2</sup> )	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$ (S <sup>2</sup> )
2.12	-251.2934	659.2434	596.0409	-749.3562	734.3395	602.4489	-97.9262	23.6928	27.9690
2.25	-156.1199	418.5716	390.4356	-430.3511	423.0385	368.8629	-72.4095	18.6994	20.4854
2.38	-96.5138	264.5151	252.2205	-246.3011	242.7325	220.9535	-53.4669	13.9607	14.6966
2.51	-59.4673	166.5401	161.2480	-140.8168	139.0466	130.4309	-39.4837	10.0557	10.3541
2.65	-36.5554	104.5385	102.2883	-80.5421	79.6351	76.2677	-29.1967	7.0628	7.1816
2.78	-22.4345	65.4600	64.5127	-46.1493	45.6635	44.3588	-21.6396	4.8687	4.9149
2.91	-13.7495	40.9011	40.5057	-26.5189	26.2460	25.7436	-16.0884	3.3073	3.3249
3.04	-8.4166	25.5061	25.3423	-15.2944	15.1343	14.9416	-12.0075	2.2201	2.2267
3.18	-5.1465	15.8801	15.8127	-8.8547	8.7575	8.6839	-9.0045	1.4761	1.4785
3.31	-3.1413	9.8689	9.8413	-5.1367	5.0765	5.0484	-6.7898	0.9734	0.9742
3.44	-1.9143	6.1249	6.1137	-2.9810	2.9432	2.9325	-5.1526	0.6377	0.6380
3.57	-1.1645	3.7960	3.7914	-1.7277	1.7040	1.6999	-3.9371	0.4155	0.4156
3.70	-0.7074	2.3497	2.3479	-1.0001	0.9852	0.9837	-3.0307	0.2694	0.2694
3.84	-0.4291	1.4528	1.4521	-0.5784	0.5691	0.5685	-2.3508	0.1739	0.1739
3.97	-0.2600	0.8974	0.8971	-0.3344	0.3286	0.3284	-1.8379	0.1119	0.1119
4.10	-0.1574	0.5538	0.5537	-0.1934	0.1898	0.1897	-1.4483	0.0717	0.0717
4.23	-0.0951	0.3415	0.3415	-0.1118	0.1097	0.1096	-1.1504	0.0458	0.0458
4.37	-0.0574	0.2105	0.2105	-0.0647	0.0634	0.0634	-0.9210	0.0292	0.0292
4.50	-0.0346	0.1297	0.1297	-0.0375	0.0367	0.0367	-0.7431	0.0185	0.0185
4.63	-0.0208	0.0798	0.0798	-0.0218	0.0213	0.0213	-0.6042	0.0117	0.0117
4.76	-0.0125	0.0491	0.0491	-0.0127	0.0124	0.0124	-0.4949	0.0074	0.0074
4.89	-0.0075	0.0302	0.0302	-0.0074	0.0072	0.0072	-0.4084	0.0046	0.0046
5.03	-0.0045	0.0186	0.0186	-0.0044	0.0043	0.0043	-0.3393	0.0029	0.0029
5.16	-0.0027	0.0114	0.0114	-0.0026	0.0025	0.0025	-0.2838	0.0018	0.0018

Tabelle C.14: Ar<sub>2</sub>, DFT-SAPT(ZMP); (Q5)-Extrapolation, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{disp}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [CBS]
2.12	-97.9262	23.6928	27.9690	-93.0860	22.6160	26.7977	-103.0044	24.8226	29.1980
2.25	-72.4095	18.6994	20.4854	-68.9499	17.8060	19.5668	-76.0392	19.6367	21.4492
2.38	-53.4669	13.9607	14.6966	-51.0336	13.2845	14.0158	-56.0199	14.6702	15.4108
2.51	-39.4837	10.0557	10.3541	-37.7820	9.5700	9.8687	-41.2690	10.5653	10.8635
2.65	-29.1967	7.0628	7.1816	-27.9990	6.7229	6.8425	-30.4532	7.4195	7.5375
2.78	-21.6396	4.8687	4.9149	-20.7825	4.6327	4.6795	-22.5388	5.1162	5.1620
2.91	-16.0884	3.3073	3.3249	-15.4605	3.1431	3.1610	-16.7471	3.4796	3.4969
3.04	-12.0075	2.2201	2.2267	-11.5350	2.1050	2.1116	-12.5032	2.3410	2.3474
3.18	-9.0045	1.4761	1.4785	-8.6393	1.3945	1.3968	-9.3876	1.5618	1.5641
3.31	-6.7898	0.9734	0.9742	-6.5014	0.9150	0.9158	-7.0926	1.0347	1.0355
3.44	-5.1526	0.6377	0.6380	-4.9215	0.5957	0.5959	-5.3949	0.6819	0.6821
3.57	-3.9371	0.4155	0.4156	-3.7514	0.3853	0.3853	-4.1320	0.4472	0.4473
3.70	-3.0307	0.2694	0.2694	-2.8819	0.2479	0.2479	-3.1868	0.2920	0.2920
3.84	-2.3508	0.1739	0.1739	-2.2327	0.1588	0.1588	-2.4747	0.1898	0.1898
3.97	-1.8379	0.1119	0.1119	-1.7452	0.1014	0.1014	-1.9351	0.1228	0.1228
4.10	-1.4483	0.0717	0.0717	-1.3764	0.0646	0.0646	-1.5236	0.0791	0.0791
4.23	-1.1504	0.0458	0.0458	-1.0953	0.0411	0.0411	-1.2082	0.0507	0.0507
4.37	-0.9210	0.0292	0.0292	-0.8791	0.0261	0.0261	-0.9648	0.0324	0.0324
4.50	-0.7431	0.0185	0.0185	-0.7115	0.0165	0.0165	-0.7761	0.0206	0.0206
4.63	-0.6042	0.0117	0.0117	-0.5805	0.0105	0.0105	-0.6290	0.0130	0.0130
4.76	-0.4949	0.0074	0.0074	-0.4772	0.0066	0.0066	-0.5135	0.0082	0.0082
4.89	-0.4084	0.0046	0.0046	-0.3951	0.0042	0.0042	-0.4223	0.0051	0.0051
5.03	-0.3393	0.0029	0.0029	-0.3294	0.0026	0.0026	-0.3498	0.0032	0.0032
5.16	-0.2838	0.0018	0.0018	-0.2763	0.0016	0.0016	-0.2917	0.0020	0.0020

Tabelle C.15: Ar<sub>2</sub>, DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)} (S^2)$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)} (S^2)$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)} (S^2)$
2.12	-234.5097	614.7691	559.1444	-690.7422	679.0184	563.3699	-92.0464	22.5172	26.1320
2.25	-144.6616	389.0857	364.5010	-389.4982	383.5030	336.8596	-67.6954	17.4614	18.9152
2.38	-88.5863	244.6992	234.0497	-216.9489	213.7557	195.4975	-49.7317	12.8387	13.4045
2.51	-53.8623	152.7599	148.2382	-119.7490	117.9756	111.0138	-36.5321	9.1052	9.3160
2.65	-32.5592	94.6535	92.7696	-65.7477	64.7411	62.1424	-26.8742	6.2969	6.3716
2.78	-19.5747	58.1933	57.4227	-36.0066	35.4213	34.4681	-19.8113	4.2683	4.2931
2.91	-11.7350	35.6002	35.2890	-19.7532	19.4095	19.0633	-14.6592	2.8526	2.8603
3.04	-6.9940	21.6160	21.4924	-10.8176	10.6137	10.4896	-10.8831	1.8784	1.8805
3.18	-4.1607	13.0831	13.0345	-5.9440	5.8230	5.7787	-8.1262	1.2254	1.2259
3.31	-2.4654	7.8795	7.8606	-3.2695	3.1977	3.1821	-6.1017	0.7913	0.7913
3.44	-1.4565	4.7281	4.7208	-1.8007	1.7581	1.7526	-4.6145	0.5069	0.5069
3.57	-0.8595	2.8316	2.8288	-0.9943	0.9691	0.9671	-3.5179	0.3230	0.3229
3.70	-0.5047	1.6871	1.6860	-0.5481	0.5332	0.5325	-2.7021	0.2041	0.2041
3.84	-0.2957	1.0025	1.0021	-0.3021	0.2933	0.2931	-2.0939	0.1283	0.1283
3.97	-0.1731	0.5946	0.5945	-0.1666	0.1615	0.1615	-1.6373	0.0804	0.0804
4.10	-0.1011	0.3517	0.3517	-0.0919	0.0890	0.0889	-1.2912	0.0501	0.0501
4.23	-0.0592	0.2079	0.2079	-0.0508	0.0491	0.0491	-1.0275	0.0312	0.0312
4.37	-0.0346	0.1227	0.1227	-0.0282	0.0273	0.0273	-0.8248	0.0193	0.0193
4.50	-0.0203	0.0723	0.0723	-0.0158	0.0152	0.0152	-0.6677	0.0120	0.0120
4.63	-0.0119	0.0426	0.0426	-0.0089	0.0085	0.0085	-0.5447	0.0074	0.0074
4.76	-0.0070	0.0250	0.0250	-0.0050	0.0048	0.0048	-0.4477	0.0046	0.0046
4.89	-0.0041	0.0147	0.0147	-0.0028	0.0027	0.0027	-0.3706	0.0028	0.0028
5.03	-0.0024	0.0086	0.0086	-0.0016	0.0016	0.0016	-0.3088	0.0017	0.0017
5.16	-0.0014	0.0050	0.0050	-0.0009	0.0009	0.0009	-0.2589	0.0011	0.0011
5.29	-0.0008	0.0029	0.0029	-0.0005	0.0005	0.0005	-0.2183	0.0006	0.0006

Tabelle C.16: Ar<sub>2</sub>, DFT-SAPT(PBE0AC); (Q5)-Extrapolation, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{disp}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [CBS]
2.12	-92.0464	22.5172	26.1320	-87.5467	21.4845	25.0322	-96.7675	23.6006	27.2858
2.25	-67.6954	17.4614	18.9152	-64.5144	16.6239	18.0630	-71.0327	18.3401	19.8093
2.38	-49.7317	12.8387	13.4045	-47.5196	12.2169	12.7822	-52.0526	13.4910	14.0574
2.51	-36.5321	9.1052	9.3160	-34.9993	8.6646	8.8769	-38.1402	9.5676	9.7768
2.65	-26.8742	6.2969	6.3716	-25.8089	5.9949	6.0709	-27.9919	6.6137	6.6870
2.78	-19.8113	4.2683	4.2931	-19.0536	4.0606	4.0861	-20.6063	4.4862	4.5103
2.91	-14.6592	2.8526	2.8603	-14.1079	2.7098	2.7178	-15.2376	3.0025	3.0097
3.04	-10.8831	1.8784	1.8805	-10.4704	1.7797	1.7819	-11.3162	1.9820	1.9839
3.18	-8.1262	1.2254	1.2259	-7.8108	1.1573	1.1578	-8.4571	1.2969	1.2972
3.31	-6.1017	0.7913	0.7913	-5.8544	0.7437	0.7438	-6.3612	0.8412	0.8412
3.44	-4.6145	0.5069	0.5069	-4.4160	0.4730	0.4730	-4.8227	0.5425	0.5425
3.57	-3.5179	0.3230	0.3229	-3.3582	0.2988	0.2988	-3.6855	0.3483	0.3483
3.70	-2.7021	0.2041	0.2041	-2.5745	0.1872	0.1872	-2.8359	0.2218	0.2218
3.84	-2.0939	0.1283	0.1283	-1.9929	0.1167	0.1167	-2.1999	0.1405	0.1405
3.97	-1.6373	0.0804	0.0804	-1.5589	0.0727	0.0727	-1.7195	0.0884	0.0884
4.10	-1.2912	0.0501	0.0501	-1.2311	0.0452	0.0452	-1.3542	0.0552	0.0552
4.23	-1.0275	0.0312	0.0312	-0.9817	0.0281	0.0281	-1.0756	0.0344	0.0344
4.37	-0.8248	0.0193	0.0193	-0.7899	0.0174	0.0174	-0.8615	0.0214	0.0214
4.50	-0.6677	0.0120	0.0120	-0.6409	0.0108	0.0108	-0.6957	0.0132	0.0132
4.63	-0.5447	0.0074	0.0074	-0.5242	0.0067	0.0067	-0.5662	0.0082	0.0082
4.76	-0.4477	0.0046	0.0046	-0.4319	0.0041	0.0041	-0.4643	0.0050	0.0050
4.89	-0.3706	0.0028	0.0028	-0.3584	0.0025	0.0025	-0.3834	0.0031	0.0031
5.03	-0.3088	0.0017	0.0017	-0.2993	0.0015	0.0015	-0.3188	0.0019	0.0019
5.16	-0.2589	0.0011	0.0011	-0.2514	0.0009	0.0009	-0.2668	0.0012	0.0012
5.29	-0.2183	0.0006	0.0006	-0.2125	0.0006	0.0006	-0.2245	0.0007	0.0007

Tabelle C.17: Ar<sub>2</sub>, CCSD(T)-F12a,b/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	E <sub>int</sub> (F12a)	E <sub>int</sub> (F12b)
2.1167	0.2920846687E+03	0.2920835138E+03
2.2490	0.1833247763E+03	0.1833377438E+03
2.3813	0.1131385762E+03	0.1131573450E+03
2.5136	0.6847281000E+02	0.6849302250E+02
2.6459	0.4043697000E+02	0.4045644750E+02
2.7782	0.2309671875E+02	0.2311441125E+02
2.9105	0.1255209375E+02	0.1256763375E+02
3.0428	0.6273146250E+01	0.6286481250E+01
3.1751	0.2635920000E+01	0.2647181250E+01
3.3074	0.6093937500E+00	0.6188175000E+00
3.4397	-0.4532850000E+00	-0.4454362500E+00
3.5719	-0.9529800000E+00	-0.9464962500E+00
3.7042	-0.1134367500E+01	-0.1129012500E+01
3.8365	-0.1143896250E+01	-0.1139486250E+01
3.9688	-0.1067377500E+01	-0.1063728750E+01
4.1011	-0.9540300000E+00	-0.9510112500E+00
4.2334	-0.8311012500E+00	-0.8286075000E+00
4.3657	-0.7128450000E+00	-0.7107712500E+00
4.4980	-0.6058237500E+00	-0.6040912500E+00
4.6303	-0.5122950000E+00	-0.5108512500E+00
4.7626	-0.4323637500E+00	-0.4311300000E+00
4.8949	-0.3648225000E+00	-0.3637987500E+00
5.0272	-0.3082012500E+00	-0.3073350000E+00
5.1595	-0.2609250000E+00	-0.2601900000E+00

Tabelle C.18: Ar<sub>2</sub>, E<sub>int</sub>(HF), aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	$\delta(\text{HF})$	$\delta(\text{HF})(S^2;E^{(2)})$	$\delta(\text{HF})(S^2;E^{(1)},E^{(2)})$
2.1167	-0.3657864176E+02	0.7942808614E+02	0.1373887039E+03
2.2490	-0.2339890880E+02	0.2378608005E+02	0.4941346544E+02
2.3813	-0.1474478720E+02	0.4040664442E+01	0.1516416875E+02
2.5136	-0.9148962874E+01	-0.1796860695E+01	0.2956067573E+01
2.6500	-0.5596695772E+01	-0.2758357980E+01	-0.7545924225E+00
2.7800	-0.3381891686E+01	-0.2298075701E+01	-0.1463048580E+01
2.9100	-0.2022914828E+01	-0.1612689724E+01	-0.1268196457E+01
3.0400	-0.1200255709E+01	-0.1046077016E+01	-0.9052031363E+00
3.1800	-0.7077182438E+00	-0.6500976300E+00	-0.5929369950E+00
3.3100	-0.4153979025E+00	-0.3939613125E+00	-0.3709284862E+00
3.4400	-0.2430628462E+00	-0.2351180475E+00	-0.2258948475E+00
3.5700	-0.1419546188E+00	-0.1390199475E+00	-0.1353476250E+00
3.7000	-0.8282570625E-01	-0.8174502000E-01	-0.8029042875E-01
3.8400	-0.4831202250E-01	-0.4791522750E-01	-0.4734182250E-01
3.9700	-0.2818496625E-01	-0.2803967250E-01	-0.2781463125E-01
4.1000	-0.1645050750E-01	-0.1639743000E-01	-0.1630946625E-01
4.2300	-0.9608025000E-02	-0.9588678750E-02	-0.9554422500E-02
4.3700	-0.5616345000E-02	-0.5609310000E-02	-0.5596027500E-02
4.5000	-0.3286290000E-02	-0.3283717500E-02	-0.3278572500E-02
4.6300	-0.1924991250E-02	-0.1924072500E-02	-0.1922077500E-02
4.7600	-0.1128723750E-02	-0.1128382500E-02	-0.1127621250E-02
4.8900	-0.6624712500E-03	-0.6623400000E-03	-0.6620512500E-03
5.0300	-0.3891825000E-03	-0.3891300000E-03	-0.3890250000E-03
5.1600	-0.2286637500E-03	-0.2286375000E-03	-0.2286112500E-03
5.2900	-0.1344525000E-03	-0.1344262500E-03	-0.1344262500E-03



Tabelle C.19: H<sub>2</sub>O-Ar, CCSD(T)-F12a,b/aug-cc-pV5Z

R(Å)	$E_{int}$ (F12a)	$E_{int}$ (F12b)
1.3229	0.3059561768E+04	0.3058338754E+04
1.4552	0.2138661971E+04	0.2137777451E+04
1.5875	0.1445889743E+04	0.1445239976E+04
1.7198	0.9511961025E+03	0.9507462038E+03
1.8521	0.6127410450E+03	0.6124339463E+03
1.9844	0.3875633475E+03	0.3873512737E+03
2.1167	0.2407392750E+03	0.2405895975E+03
2.2490	0.1466112375E+03	0.1465027725E+03
2.3813	0.8722473375E+02	0.8714391000E+02
2.5136	0.5036905125E+02	0.5030715375E+02
2.6459	0.2790582375E+02	0.2785726125E+02
2.7782	0.1450105125E+02	0.1446217500E+02
2.9105	0.6710392500E+01	0.6678840000E+01
3.0428	0.2340607500E+01	0.2314725000E+01
3.1751	0.1435875000E-01	-0.6956250000E-02
3.3074	-0.1120245000E+01	-0.1137832500E+01
3.4397	-0.1581772500E+01	-0.1596262500E+01
3.5719	-0.1679816250E+01	-0.1691760000E+01
3.7042	-0.1595133750E+01	-0.1605003750E+01
3.8365	-0.1430205000E+01	-0.1438316250E+01
3.9688	-0.1240837500E+01	-0.1247505000E+01
4.1011	-0.1055643750E+01	-0.1061130000E+01
4.2334	-0.8877487500E+00	-0.8922637500E+00

Tabelle C.20: H<sub>2</sub>O-Ar;E<sub>int</sub>(HF),aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	$\delta(\text{HF})$	$\delta(\text{HF})(S^2;E^{(2)})$	$\delta(\text{HF})(S^2;E^{(1)},E^{(2)})$
1.3229	-0.5907813876E+03	0.4830741305E+04	0.7350665055E+04
1.4552	-0.3600388166E+03	0.2511510847E+04	0.3909608717E+04
1.5875	-0.2306346962E+03	0.1189039944E+04	0.1921255851E+04
1.7198	-0.1538982456E+03	0.5071258545E+03	0.8721923336E+03
1.8521	-0.1031390021E+03	0.1894159266E+03	0.3639285555E+03
1.9844	-0.6810833907E+02	0.5601293927E+02	0.1364917254E+03
2.1167	-0.4406843298E+02	0.6791385064E+01	0.4278684275E+02
2.2490	-0.2794467107E+02	-0.7687098667E+01	0.7998312026E+01
2.3813	-0.1740536340E+02	-0.9519689445E+01	-0.2834894160E+01
2.5136	-0.1067840232E+02	-0.7664892637E+01	-0.4869665115E+01
2.6459	-0.6471718916E+01	-0.5337059044E+01	-0.4187198059E+01
2.7782	-0.3885067121E+01	-0.3462895328E+01	-0.2996512522E+01
2.9105	-0.2315788702E+01	-0.2160203220E+01	-0.1973342595E+01
3.0428	-0.1373548654E+01	-0.1316647684E+01	-0.1242577350E+01
3.1751	-0.8121035213E+00	-0.7914226162E+00	-0.7623368287E+00
3.3074	-0.4793364450E+00	-0.4718582662E+00	-0.4605318375E+00
3.4397	-0.2827715100E+00	-0.2800789950E+00	-0.2757010463E+00
3.5719	-0.1668709613E+00	-0.1659050400E+00	-0.1642241738E+00
3.7042	-0.9857250375E-01	-0.9822708000E-01	-0.9758560875E-01
3.8365	-0.5831311500E-01	-0.5818992375E-01	-0.5794648125E-01
3.9688	-0.3455996250E-01	-0.3451609875E-01	-0.3442417125E-01
4.1011	-0.2052668625E-01	-0.2051109375E-01	-0.2047654875E-01
4.2334	-0.1222192125E-01	-0.1221640875E-01	-0.1220346750E-01

Tabelle C.21: Ar-H<sub>2</sub>O, DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}(S^2)$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}(S^2)$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}(S^2)$
1.32	-1501.4874	5905.0017	3463.7391	-8334.6909	7659.3055	2375.4409	-453.6082	-390.9040	61.2376
1.46	-1056.4550	4074.2724	2718.6764	-5163.8104	4738.5534	1922.5186	-350.5739	-130.5395	56.7270
1.59	-728.3122	2756.2465	2044.8250	-3131.9272	2873.0059	1467.0743	-267.2383	-27.1654	51.0727
1.72	-491.3322	1834.4946	1478.5963	-1867.6847	1712.3489	1049.4020	-201.3521	11.0381	43.8016
1.85	-324.8005	1204.2865	1033.3417	-1099.0472	1005.9171	708.2555	-150.3095	22.0010	35.6964
1.98	-210.9244	781.2602	701.9436	-639.9825	583.5547	455.3729	-111.4386	22.0992	27.7898
2.12	-134.8915	501.5594	465.8325	-369.4972	334.6719	281.4199	-82.2373	18.4756	20.8126
2.25	-85.1623	318.9687	303.2855	-211.9279	189.9522	168.5042	-60.5276	14.1589	15.1018
2.38	-53.1898	201.0377	194.3107	-121.0193	106.8394	98.4306	-44.5028	10.3070	10.6784
2.51	-32.9257	125.6232	122.7978	-68.9987	59.6733	56.4514	-32.7309	7.2502	7.3923
2.65	-20.2305	77.8868	76.7220	-39.3840	33.1646	31.9532	-24.1087	4.9775	5.0300
2.78	-12.3453	47.9326	47.4606	-22.5442	18.3556	17.9076	-17.8006	3.3553	3.3740
2.91	-7.4874	29.3040	29.1155	-12.9706	10.1311	9.9676	-13.1879	2.2308	2.2372
3.04	-4.5156	17.8067	17.7325	-7.5181	5.5813	5.5224	-9.8118	1.4669	1.4690
3.18	-2.7094	10.7613	10.7324	-4.4023	3.0711	3.0500	-7.3372	0.9559	0.9565
3.31	-1.6183	6.4712	6.4601	-2.6126	1.6888	1.6813	-5.5182	0.6179	0.6181
3.44	-0.9630	3.8756	3.8714	-1.5773	0.9288	0.9261	-4.1780	0.3969	0.3969
3.57	-0.5709	2.3120	2.3104	-0.9719	0.5108	0.5098	-3.1859	0.2534	0.2534
3.70	-0.3366	1.3742	1.3736	-0.6132	0.2809	0.2806	-2.4482	0.1608	0.1608
3.84	-0.1974	0.8145	0.8142	-0.3975	0.1546	0.1545	-1.8967	0.1016	0.1016
3.97	-0.1148	0.4815	0.4814	-0.2653	0.0852	0.0852	-1.4819	0.0639	0.0639
4.10	-0.0660	0.2841	0.2840	-0.1824	0.0470	0.0470	-1.1678	0.0400	0.0400
4.23	-0.0372	0.1672	0.1672	-0.1292	0.0260	0.0260	-0.9281	0.0250	0.0250

Tabelle C.22: Ar-H<sub>2</sub>O, Dispersion, Extrapolation(Q5), E in kJ/mol

R(Å)	$E_{disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{disp}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [CBS]
1.32	-453.6082	-390.9040	61.2376	-437.7760	-375.6404	62.3280	-470.2190	-406.9183	60.0935
1.46	-350.5739	-130.5395	56.7270	-339.3706	-125.6042	56.6301	-362.3281	-135.7174	56.8287
1.59	-267.2383	-27.1654	51.0727	-259.3340	-26.0960	50.3989	-275.5314	-28.2875	51.7796
1.72	-201.3521	11.0381	43.8016	-195.7758	10.7693	42.9473	-207.2026	11.3202	44.6979
1.85	-150.3095	22.0010	35.6964	-146.3670	21.3711	34.8812	-154.4459	22.6620	36.5517
1.98	-111.4386	22.0992	27.7898	-108.6282	21.4596	27.0962	-114.3872	22.7702	28.5175
2.12	-82.2373	18.4756	20.8126	-80.2080	17.9345	20.2584	-84.3664	19.0434	21.3941
2.25	-60.5276	14.1589	15.1018	-59.0435	13.7319	14.6731	-62.0846	14.6069	15.5515
2.38	-44.5028	10.3070	10.6784	-43.4121	9.9824	10.3546	-45.6472	10.6476	11.0181
2.51	-32.7309	7.2502	7.3923	-31.9329	7.010	7.1528	-33.5682	7.5023	7.6435
2.65	-24.1087	4.9775	5.0300	-23.5325	4.8046	4.8577	-24.7132	5.1589	5.2109
2.78	-17.8006	3.3553	3.3740	-17.3930	3.2357	3.2547	-18.2282	3.4808	3.4991
2.91	-13.1879	2.2308	2.2372	-12.9038	2.1505	2.1570	-13.4860	2.3151	2.3213
3.04	-9.8118	1.4669	1.4690	-9.6151	1.4143	1.4165	-10.0182	1.5220	1.5240
3.18	-7.3372	0.9559	0.9565	-7.2000	0.9220	0.9227	-7.4811	0.9913	0.9920
3.31	-5.5182	0.6179	0.6181	-5.4208	0.5963	0.5965	-5.6205	0.6407	0.6408
3.44	-4.1780	0.3969	0.3969	-4.1068	0.3830	0.3830	-4.2526	0.4115	0.4115
3.57	-3.1859	0.2534	0.2534	-3.1322	0.2443	0.2444	-3.2422	0.2628	0.2628
3.70	-2.4482	0.1608	0.1608	-2.4067	0.1549	0.1550	-2.4916	0.1670	0.1670
3.84	-1.8967	0.1016	0.1016	-1.8642	0.0977	0.0977	-1.9309	0.1057	0.1057
3.97	-1.4819	0.0639	0.0639	-1.4558	0.0613	0.0613	-1.5093	0.0667	0.0667
4.10	-1.1678	0.0400	0.0400	-1.1467	0.0382	0.0382	-1.1900	0.0419	0.0419
4.23	-0.9281	0.0250	0.0250	-0.9110	0.0237	0.0237	-0.9462	0.0263	0.0263

Tabelle C.23: N<sub>2</sub>Ne, Dispersion, Extrapolation(Q5), E in kJ/mol

R(Å)	$E_{disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{disp}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [CBS]
1.06	-357.7721	-8.4162	119.1502	-347.0435	-5.5974	118.9173	-369.0285	-11.3736	119.3945
1.19	-262.5415	33.3629	89.9601	-254.5984	33.5758	89.1524	-270.8752	33.1395	90.8076
1.32	-190.1237	40.8427	66.0922	-184.2904	40.1885	65.1226	-196.2438	41.5292	67.1095
1.46	-136.3695	36.0783	47.3031	-132.1055	35.2462	46.3845	-140.8433	36.9513	48.2668
1.59	-97.1837	28.1336	33.0647	-94.0843	27.3794	32.2929	-100.4355	28.9249	33.8745
1.72	-68.9937	20.5128	22.6390	-66.7454	19.9098	22.0364	-71.3525	21.1453	23.2713
1.85	-48.8987	14.3297	15.2253	-47.2554	13.8741	14.7725	-50.6229	14.8076	15.7003
1.98	-34.6596	9.7141	10.0815	-33.4423	9.3790	9.7485	-35.9368	10.0657	10.4309
2.12	-24.6010	6.4377	6.5840	-23.6874	6.1943	6.3419	-25.5596	6.6931	6.8381
2.38	-12.5060	2.6907	2.7120	-11.9847	2.5669	2.5885	-13.0529	2.8206	2.8415
2.65	-6.4776	1.0721	1.0748	-6.1891	1.0131	1.0160	-6.7803	1.1339	1.1366
2.91	-3.4487	0.4132	0.4135	-3.2973	0.3883	0.3887	-3.6076	0.4393	0.4396
3.18	-1.9015	0.1556	0.1556	-1.8231	0.1458	0.1459	-1.9837	0.1658	0.1658
3.44	-1.0920	0.0577	0.0577	-1.0496	0.0539	0.0539	-1.1364	0.0617	0.0617
3.70	-0.6535	0.0212	0.0212	-0.6293	0.0197	0.0197	-0.6790	0.0227	0.0227
3.97	-0.4072	0.0077	0.0077	-0.3927	0.0071	0.0071	-0.4224	0.0084	0.0084
4.23	-0.2631	0.0028	0.0028	-0.2541	0.0025	0.0025	-0.2725	0.0031	0.0031
4.50	-0.1754	0.0010	0.0010	-0.1698	0.0009	0.0009	-0.1812	0.0011	0.0011
4.76	-0.1205	0.0004	0.0004	-0.1170	0.0003	0.0003	-0.1241	0.0004	0.0004

Tabelle C.24: N<sub>2</sub>Ne, DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}(S^2)$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}(S^2)$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}(S^2)$
1.06	-1809.5510	5076.1481	3686.6806	-4355.0814	4180.1273	1893.3019	-357.7721	-8.4162	119.1502
1.19	-1156.4903	3271.0616	2596.5647	-2670.4811	2593.4475	1481.0599	-262.5415	33.3629	89.9601
1.32	-724.2141	2074.6864	1762.0872	-1599.2970	1571.9262	1064.6605	-190.1237	40.8427	66.0922
1.46	-446.8057	1300.7363	1161.0488	-939.3568	933.5729	714.4005	-136.3695	36.0783	47.3031
1.59	-272.5877	808.4016	747.7717	-543.2582	545.1536	454.5449	-97.1837	28.1336	33.0647
1.72	-164.8695	498.9119	473.2166	-310.4811	314.0879	277.9472	-68.9937	20.5128	22.6390
1.85	-99.0377	306.0819	295.4090	-175.9289	179.1274	165.1230	-48.8987	14.3297	15.2253
1.98	-59.1567	186.8275	182.4694	-99.0466	101.3413	96.0405	-34.6596	9.7141	10.0815
2.12	-35.1473	113.4847	111.7322	-55.4234	56.8990	54.9332	-24.6010	6.4377	6.5840
2.38	-12.2343	41.2604	40.9888	-17.1228	17.6259	17.3690	-12.5060	2.6907	2.7120
2.65	-4.1936	14.7258	14.6858	-5.2651	5.4114	5.3795	-6.4776	1.0721	1.0748
2.91	-1.4202	5.1818	5.1761	-1.6259	1.6640	1.6601	-3.4487	0.4132	0.4135
3.18	-0.4764	1.8032	1.8024	-0.5057	0.5142	0.5138	-1.9015	0.1556	0.1556
3.44	-0.1591	0.6225	0.6224	-0.1588	0.1600	0.1599	-1.0920	0.0577	0.0577
3.70	-0.0530	0.2133	0.2132	-0.0505	0.0501	0.0501	-0.6535	0.0212	0.0212
3.97	-0.0179	0.0727	0.0727	-0.0163	0.0158	0.0158	-0.4072	0.0077	0.0077
4.23	-0.0061	0.0247	0.0247	-0.0054	0.0050	0.0050	-0.2631	0.0028	0.0028
4.50	-0.0021	0.0083	0.0083	-0.0019	0.0016	0.0016	-0.1754	0.0010	0.0010
4.76	-0.0019	0.0028	0.0028	-0.0007	0.0005	0.0005	-0.1205	0.0004	0.0004

Tabelle C.25: N<sub>2</sub>Ne; $\delta$ (HF), aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	$\delta$ (HF)	$\delta$ (HF)(S <sup>2</sup> ;E <sup>(2)</sup> )	$\delta$ (HF)(S <sup>2</sup> ;E <sup>(1)</sup> ,E <sup>(2)</sup> )
1.0584	-0.3636752932E+03	0.1979306018E+04	0.3404881324E+04
1.1906	-0.9608712251E+02	0.1037209000E+04	0.1728380800E+04
1.3229	-0.7637066577E+02	0.4362041605E+03	0.7554767577E+03
1.4552	-0.5892766401E+02	0.1603017986E+03	0.3021732920E+03
1.5875	-0.4228078719E+02	0.4734339692E+02	0.1084356212E+03
1.7198	-0.2847253245E+02	0.6875982645E+01	0.3251386564E+02
1.8521	-0.1824632770E+02	-0.4692353689E+01	0.5838564323E+01
1.9844	-0.1125597364E+02	-0.6172252170E+01	-0.1924152772E+01
2.1167	-0.6744044501E+01	-0.4869827865E+01	-0.3182468494E+01
2.3813	-0.2277057379E+01	-0.2031686475E+01	-0.1775521624E+01
2.6459	-0.7306641037E+00	-0.6996174150E+00	-0.6623204700E+00
2.9105	-0.2284492875E+00	-0.2246082300E+00	-0.2193580462E+00
3.1751	-0.7069411125E-01	-0.7022644125E-01	-0.6950779500E-01
3.4397	-0.2184556500E-01	-0.2178928500E-01	-0.2169326250E-01
3.7042	-0.6771896250E-02	-0.6765202500E-02	-0.6752628750E-02
3.9688	-0.2110552500E-02	-0.2109765000E-02	-0.2108137500E-02
4.2334	-0.6618150000E-03	-0.6617362500E-03	-0.6615262500E-03
4.4980	-0.2086875000E-03	-0.2086875000E-03	-0.2086612500E-03
4.7626	-0.6617625000E-04	-0.6617625000E-04	-0.6615000000E-04

Tabelle C.26: N<sub>2</sub>Ne; CCSD(T)-F12a,b/aug-cc-pV5Z

R(Å)	E <sub>int</sub> (F12a)	E <sub>int</sub> (F12b)
1.0584	0.2792067233E+04	0.2793242025E+04
1.1906	0.1807231230E+04	0.1806573143E+04
1.3229	0.1141089941E+04	0.1140650490E+04
1.4552	0.7082020313E+03	0.7079295300E+03
1.5875	0.4339589362E+03	0.4338082612E+03
1.7198	0.2629084237E+03	0.2628363150E+03
1.8521	0.1574431950E+03	0.1574165512E+03
1.9844	0.9305934750E+02	0.9305614500E+02
2.1167	0.5413519125E+02	0.5414227875E+02
2.3813	0.1707906375E+02	0.1708872375E+02
2.6459	0.4470637500E+01	0.4476281250E+01
2.9105	0.5410125000E+00	0.5431650000E+00
3.1751	-0.4707675000E+00	-0.4704787500E+00
3.4397	-0.5870287500E+00	-0.5874750000E+00
3.7042	-0.4796925000E+00	-0.4803225000E+00
3.9688	-0.3494662500E+00	-0.3500700000E+00
4.2334	-0.2448075000E+00	-0.2452800000E+00
4.4980	-0.1699950000E+00	-0.1703625000E+00
4.7626	-0.1188337500E+00	-0.1190962500E+00



Tabelle C.27:  $\text{Li}^+\text{F}^-$ , DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)} (S^2)$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)} (S^2)$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)} (S^2)$
0.66	-1154.2985	7338.0034	4432.1736	-3471.2408	3226.6375	424.7167	-192.0858	-165.0792	-50.9115
0.79	-1290.9834	4156.5989	3054.0595	-1862.2294	1640.7490	565.4541	-126.0282	-45.4831	-18.3628
0.93	-1234.5744	2359.3166	1956.6346	-1113.3679	955.5449	536.2001	-81.2486	-10.3025	-3.4716
1.06	-1142.5987	1356.0132	1210.1993	-734.5771	617.5237	448.8943	-52.1121	-0.0703	1.8192
1.19	-1052.5443	793.5018	740.1433	-520.8687	424.7819	354.6303	-33.7570	2.4372	3.0224
1.32	-971.8311	474.1574	454.1813	-386.6074	301.5419	271.4324	-22.1899	2.6112	2.8092
1.46	-900.3846	289.6533	281.9484	-295.6638	217.3456	204.0539	-14.8278	2.1725	2.2432
1.59	-837.2396	180.8679	177.7960	-230.5998	157.8684	151.8503	-10.0736	1.6610	1.6870
1.72	-781.1491	115.3012	114.0349	-182.5787	115.2331	112.4442	-6.9499	1.2241	1.2338
1.85	-731.3339	74.9539	74.4143	-146.1086	844.4944	83.1282	-4.8599	0.8867	0.8904
1.98	-686.7944	49.5829	49.3458	-118.0830	62.1305	61.4917	-3.4371	0.6365	0.6379
2.12	-646.8759	33.3189	33.2117	-96.2328	45.8912	45.5764	-2.4564	0.4554	0.4560
2.25	-610.9888	22.7090	22.6593	-78.9956	34.0355	33.8775	-1.7733	0.3258	0.3260
2.38	-578.6381	15.6774	15.6537	-65.2672	25.3508	25.2702	-1.2926	0.2336	0.2337
2.51	-549.3289	10.9455	10.9340	-54.2639	18.9589	18.9171	-0.9506	0.1680	0.1681
2.65	-522.6898	7.7198	7.7141	-45.3740	14.2349	14.2129	-0.7052	0.1214	0.1214
2.78	-498.4391	5.4983	5.4954	-38.1301	10.7343	10.7225	-0.5276	0.0882	0.0882
2.91	-476.2390	3.9485	3.9470	-32.2111	8.1244	8.1181	-0.3978	0.0645	0.0645
3.04	-455.8741	2.8578	2.8570	-27.3389	6.1727	6.1692	-0.3023	0.0473	0.0474
3.18	-437.1345	2.0833	2.0829	-23.3055	4.7073	4.7054	-0.2314	0.0350	0.0350
3.31	-419.8409	1.5289	1.5287	-19.9515	3.6028	3.6018	-0.1783	0.0260	0.0260
3.44	-403.8376	1.1291	1.1290	-17.1476	2.7670	2.7664	-0.1384	0.0194	0.0194
3.57	-388.9912	0.8387	0.8386	-14.7924	2.1324	2.1321	-0.1081	0.0145	0.0145
3.70	-375.1837	0.6264	0.6264	-12.8056	1.6488	1.6486	-0.0849	0.0110	0.0110
3.84	-362.3054	0.4702	0.4702	-11.1222	1.2785	1.2784	-0.0672	0.0083	0.0083
3.97	-350.2777	0.3547	0.3547	-9.6902	0.9947	0.9946	-0.0534	0.0063	0.0063
4.10	-339.0174	0.2690	0.2690	-8.4689	0.7766	0.7766	-0.0427	0.0048	0.0048
4.23	-328.4515	0.2047	0.2047	-7.4187	0.6076	0.6076	-0.0344	0.0037	0.0037

Tabelle C.28:  $\text{Li}^+\text{F}^-$ , Dispersion, Extrapolation(Q5), E in kJ/mol

R(Å)	$E_{disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{disp}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [CBS]
0.66	-192.0858	-165.0792	-50.9115	-175.6119	-147.4640	-47.0857	-209.3699	-183.5608	-54.9254
0.79	-126.0282	-45.4831	-18.3628	-113.1204	-40.9570	-17.4492	-139.5708	-50.2318	-19.3214
0.93	-81.2486	-10.3025	-3.4716	-71.8934	-9.8224	-3.8793	-91.0640	-10.8063	-3.0439
1.06	-52.1121	-0.0703	1.8192	-45.7607	-0.6151	1.0772	-58.7757	0.5013	2.5976
1.19	-33.7570	2.4372	3.0224	-29.3790	1.7843	2.3279	-38.3502	3.1223	3.7509
1.32	-22.1899	2.6112	2.8092	-19.1124	2.0670	2.2570	-25.4188	3.1822	3.3885
1.46	-14.8278	2.1725	2.2432	-12.6291	1.7628	1.8324	-17.1346	2.6024	2.6741
1.59	-10.0736	1.6610	1.6870	-8.4908	1.3646	1.3908	-11.7342	1.9720	1.9978
1.72	-6.9499	1.2241	1.2338	-5.8227	1.0174	1.0275	-8.1326	1.4409	1.4502
1.85	-4.8599	0.8867	0.8904	-4.0753	0.7489	0.7529	-5.6831	1.0312	1.0346
1.98	-3.4371	0.6365	0.6379	-2.8978	0.5471	0.5487	-4.0029	0.7304	0.7316
2.12	-2.4564	0.4554	0.4560	-2.0846	0.3979	0.3986	-2.8465	0.5157	0.5161
2.25	-1.7733	0.3258	0.3260	-1.5148	0.2886	0.2889	-2.0445	0.3647	0.3649
2.38	-1.2926	0.2336	0.2337	-1.1108	0.2089	0.2090	-1.4832	0.2595	0.2596
2.51	-0.9506	0.1680	0.1681	-0.8214	0.1511	0.1512	-1.0862	0.1858	0.1858
2.65	-0.7052	0.1214	0.1214	-0.6120	0.1095	0.1095	-0.8029	0.1339	0.1340
2.78	-0.5276	0.0882	0.0882	-0.4593	0.0796	0.0796	-0.5991	0.0973	0.0973
2.91	-0.3978	0.0645	0.0645	-0.3471	0.0581	0.0582	-0.4510	0.0711	0.0711
3.04	-0.3023	0.0473	0.0474	-0.2642	0.0427	0.0428	-0.3422	0.0522	0.0522
3.18	-0.2314	0.0350	0.0350	-0.2025	0.0316	0.0316	-0.2616	0.0386	0.0386
3.31	-0.1783	0.0260	0.0260	-0.1563	0.0235	0.0235	-0.2014	0.0286	0.0286
3.44	-0.1384	0.0194	0.0194	-0.1215	0.0175	0.0175	-0.1561	0.0213	0.0213
3.57	-0.1081	0.0145	0.0145	-0.0950	0.0132	0.0132	-0.1217	0.0159	0.0159
3.70	-0.0849	0.0110	0.0110	-0.0748	0.0100	0.0100	-0.0956	0.0120	0.0120
3.84	-0.0672	0.0083	0.0083	-0.0592	0.0075	0.0075	-0.0755	0.0091	0.0091
3.97	-0.0534	0.0063	0.0063	-0.0471	0.0057	0.0057	-0.0600	0.0069	0.0070
4.10	-0.0427	0.0048	0.0048	-0.0377	0.0044	0.0044	-0.0480	0.0053	0.0053
4.23	-0.0344	0.0037	0.0037	-0.0303	0.0034	0.0034	-0.0386	0.0040	0.0040

Tabelle C.29:  $\text{Li}^+\text{F}^-$ ;  $\delta(\text{HF})$ , aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	$\delta(\text{HF})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2; E^{(2)})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2; E^{(1)}, E^{(2)})$
0.6615	-0.2085659710E+04	0.6151258177E+03	0.3583416325E+04
0.7938	-0.9018390008E+03	0.1300146310E+03	0.1248809374E+04
0.9261	-0.4946865899E+03	-0.9525627308E+02	0.3082515260E+03
1.0584	-0.2899479429E+03	-0.1323263029E+03	0.1108745256E+02
1.1906	-0.1706055956E+03	-0.1072243232E+03	-0.5610906462E+02
1.3229	-0.9841537217E+02	-0.7250903355E+02	-0.5404715214E+02
1.4552	-0.5509092162E+02	-0.4435098885E+02	-0.3755434961E+02
1.5875	-0.2977995045E+02	-0.2527030585E+02	-0.2271319872E+02
1.7198	-0.1555302732E+02	-0.1363670779E+02	-0.1265297279E+02
1.8521	-0.7961901202E+01	-0.7138300916E+01	-0.6751600879E+01
1.9844	-0.4203308524E+01	-0.3845503778E+01	-0.3690392291E+01
2.1167	-0.2555838075E+01	-0.2398792620E+01	-0.2335407533E+01
2.2490	-0.1995279143E+01	-0.1925675141E+01	-0.1899330090E+01
2.3813	-0.1935238069E+01	-0.1904103600E+01	-0.1892983444E+01
2.5136	-0.2056305510E+01	-0.2042257901E+01	-0.2037497910E+01
2.6459	-0.2197304340E+01	-0.2190914670E+01	-0.2188851026E+01
2.7782	-0.2287492541E+01	-0.2284564117E+01	-0.2283658965E+01
2.9105	-0.2305214021E+01	-0.2303862409E+01	-0.2303461178E+01
3.0428	-0.2253321840E+01	-0.2252693914E+01	-0.2252514338E+01
3.1751	-0.2145252638E+01	-0.2144959136E+01	-0.2144878076E+01
3.3074	-0.1997398305E+01	-0.1997260335E+01	-0.1997223428E+01
3.4397	-0.1825401795E+01	-0.1825336590E+01	-0.1825319659E+01
3.5719	-0.1642261661E+01	-0.1642230686E+01	-0.1642222864E+01
3.7042	-0.1458110404E+01	-0.1458095625E+01	-0.1458091976E+01
3.8365	-0.1280221005E+01	-0.1280213918E+01	-0.1280212211E+01
3.9688	-0.1113397057E+01	-0.1113393645E+01	-0.1113392858E+01
4.1011	-0.9605736262E+00	-0.9605719725E+00	-0.9605715788E+00
4.2334	-0.8230248863E+00	-0.8230240988E+00	-0.8230239150E+00

Tabelle C.30:  $\text{Li}^+\text{F}^-$ ; Extrapolation(Q5)  $E_{int}(\text{CCSD(T)})$ , E in kJ/mol

R(Å)	$E_{int}(\text{extr})$	$E_{int}(5z)$	$E_{int}(\text{qz})$
0.6615	0.3838682662E+04	0.3936814140E+04	0.3942340946E+04
0.7938	0.1760359939E+04	0.1855640456E+04	0.1850896058E+04
0.9261	0.4945428337E+03	0.5856364237E+03	0.5735484563E+03
1.0584	-0.1829593237E+03	-0.9646423500E+02	-0.1125055837E+03
1.1906	-0.5245663762E+03	-0.4431250425E+03	-0.4603639425E+03
1.3229	-0.6846940275E+03	-0.6080645288E+03	-0.6252589350E+03
1.4552	-0.7489724288E+03	-0.6760540500E+03	-0.6934138313E+03
1.5875	-0.7632708562E+03	-0.6927619125E+03	-0.7110108600E+03
1.7198	-0.7520332838E+03	-0.6829936575E+03	-0.7021934850E+03
1.8521	-0.7281510863E+03	-0.6604512600E+03	-0.6798909600E+03
1.9844	-0.6985726125E+03	-0.6324402525E+03	-0.6513204338E+03
2.1167	-0.6669571125E+03	-0.6025361475E+03	-0.6204245775E+03
2.2490	-0.6353337375E+03	-0.5724037987E+03	-0.5893342613E+03
2.3813	-0.6047078888E+03	-0.5429168325E+03	-0.5592029888E+03
2.5136	-0.5756307638E+03	-0.5146476825E+03	-0.5306088113E+03
2.6459	-0.5482651388E+03	-0.4879222950E+03	-0.5037774788E+03
2.7782	-0.5227396388E+03	-0.4628489775E+03	-0.4787323275E+03
2.9105	-0.4989466388E+03	-0.4394152088E+03	-0.4553988600E+03
3.0428	-0.4768625400E+03	-0.4175502450E+03	-0.4336694775E+03
3.1751	-0.4563560400E+03	-0.3971633400E+03	-0.4134334837E+03
3.3074	-0.4373458162E+03	-0.3781803112E+03	-0.3945863250E+03
3.4397	-0.4196769413E+03	-0.3605480812E+03	-0.3770302987E+03
3.5719	-0.4032418163E+03	-0.3441971663E+03	-0.3606740287E+03
3.7042	-0.3879905663E+03	-0.3290251912E+03	-0.3454317037E+03
3.8365	-0.3737630663E+03	-0.3149181000E+03	-0.3312222638E+03
3.9688	-0.3605041912E+03	-0.3017698163E+03	-0.3179679300E+03
4.1011	-0.3481378163E+03	-0.2894876512E+03	-0.3055931812E+03
4.2334	-0.3365589675E+03	-0.2779910438E+03	-0.2940252787E+03

Tabelle C.31:  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , DFT-SAPT(PBE0AC)/aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}(S^2)$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}(S^2)$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}(S^2)$
1.12	-214.8668	571.0642	521.4295	-358.1584	287.6060	230.1963	-86.3275	20.1551	23.22640
1.25	-159.5141	368.9223	346.5259	-210.0600	165.9668	142.2059	-63.5767	16.1816	17.4415
1.38	-116.7108	236.5048	226.6010	-123.9783	95.5883	85.9504	-46.7908	12.1634	12.6749
1.51	-85.4568	150.7033	146.3934	-73.7665	54.9753	51.1280	-34.4646	8.7907	8.9943
1.65	-63.1956	95.5661	93.7144	-44.3515	31.6177	30.1000	-25.4363	6.1931	6.2718
1.78	-47.4668	60.3476	59.5605	-26.9996	18.2021	17.6088	-18.8244	4.2859	4.315
1.91	-36.3287	37.9756	37.6440	-16.6733	10.5005	10.2700	-13.9791	2.9285	2.9389
2.17	-22.6015	14.9090	14.8514	-6.6749	3.5242	3.4898	-7.8063	1.3321	1.3331
2.44	-15.1592	5.7959	5.7861	-2.8721	1.1972	1.1921	-4.4459	0.5914	0.5915
2.70	-10.8070	2.2345	2.2328	-1.3383	0.4114	0.4107	-2.5918	0.2578	0.2578
2.97	-8.0699	0.8573	0.8571	-0.6782	0.1433	0.1432	-1.5533	0.1109	0.1109
3.23	-6.2305	0.3275	0.3274	-0.3719	0.0505	0.0504	-0.9592	0.0471	0.0471
3.50	-4.9328	0.1248	0.1248	-0.2187	0.0180	0.0180	-0.6113	0.0198	0.0198

Tabelle C.32: (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, Extrapolation(Q5), Dispersion, E in kJ/mol

R(Å)	$E_{disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [5Z]	$E_{disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [QZ]	$E_{disp}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [CBS]	$E_{exch-disp}^{(2)}$ [CBS]
1.12	-86.3275	20.1551	23.22640	-84.9859	19.7617	22.7953	-87.7350	20.5678	23.6787
1.25	-63.5767	16.1816	17.4415	-62.6336	15.8616	17.1077	-64.5661	16.5173	17.7918
1.38	-46.7908	12.1634	12.6749	-46.1270	11.9194	12.4255	-47.4873	12.4194	12.9364
1.51	-34.4646	8.7907	8.9943	-33.9948	8.6115	8.8130	-34.9575	8.9788	9.1845
1.65	-25.4363	6.1931	6.2718	-25.0960	6.0624	6.1402	-25.7934	6.3302	6.4098
1.78	-18.8244	4.2859	4.315	-18.5750	4.1907	4.2197	-19.0860	4.3858	4.4154
1.91	-13.9791	2.9285	2.9389	-13.7961	2.8596	2.8698	-14.1711	3.0008	3.0113
2.17	-7.8063	1.3321	1.3331	-7.7110	1.2979	1.2989	-7.9063	1.3679	1.3690
2.44	-4.4459	0.5914	0.5915	-4.397	0.5756	0.5756	-4.4973	0.6081	0.6081
2.70	-2.5918	0.2578	0.2578	-2.571	0.2524	0.2524	-2.6138	0.2635	0.2635
2.97	-1.5533	0.1109	0.1109	-1.5375	0.1075	0.1075	-1.5698	0.1144	0.1144
3.23	-0.9592	0.0471	0.0471	-0.9491	0.0455	0.0455	-0.9698	0.0489	0.0489
3.50	-0.6113	0.0198	0.0198	-0.6049	0.0190	0.0190	-0.6180	0.0207	0.0207

Tabelle C.33:  $(\text{H}_2\text{O})_2; \delta(\text{HF})$ , aug-cc-pV5Z, E in kJ/mol

R(Å)	$\delta(\text{HF})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2; E^{(2)})$	$\delta(\text{HF})(\text{S}^2; E^{(1)}, E^{(2)})$
1.1159	-0.8812945725E+02	-0.3808276240E+02	0.87467720025E+01
1.2482	-0.5546219884E+02	-0.3541557849E+02	-0.1473051468E+02
1.3805	-0.3427981494E+02	-0.2640685163E+02	-0.1747573154E+02
1.5128	-0.2096252285E+02	-0.1791630388E+02	-0.1412872004E+02
1.6451	-0.1273900333E+02	-0.1157317193E+02	-0.9989740609E+01
1.7773	-0.7715563144E+01	-0.7272837101E+01	-0.6618489045E+01
1.9096	-0.4667011650E+01	-0.4499778071E+01	-0.4231920709E+01
2.1742	-0.1711626131E+01	-0.1687979790E+01	-0.1644084986E+01
2.4388	-0.6349033163E+00	-0.6315765750E+00	-0.6245446463E+00
2.7034	-0.2401711988E+00	-0.2397035025E+00	-0.2385961200E+00
2.9680	-0.9338844375E-01	-0.9332260875E-01	-0.9315056625E-01
3.2326	-0.3764239500E-01	-0.3763312875E-01	-0.3760669500E-01
3.4972	-0.1587442500E-01	-0.1587313875E-01	-0.1586909625E-01

Tabelle C.34:  $(\text{H}_2\text{O})_2, E_{int}(\text{CCSD(T)-F12a,b; aug-cc-pV5Z, E}$  in kJ/mol

$R(\text{\AA})$	$E_{int}(\text{F12a})$	$E_{int}(\text{F12b})$
1.1159	0.1484322525E+03	0.1483952400E+03
1.2482	0.6866377875E+02	0.6865850250E+02
1.3805	0.2373265125E+02	0.2374021125E+02
1.5128	-0.8888775000E+00	-0.8769075000E+00
1.6451	-0.1358941500E+02	-0.1357655250E+02
1.7773	-0.1935743250E+02	-0.1934493750E+02
1.9096	-0.2119246500E+02	-0.2118078375E+02
2.1742	-0.1951989375E+02	-0.1950973500E+02
2.4388	-0.1575548625E+02	-0.1574624625E+02
2.7034	-0.1218110250E+02	-0.1217217750E+02
2.9680	-0.9336495000E+01	-0.9327622500E+01
3.2326	-0.7205073750E+01	-0.7196253750E+01



# Literaturverzeichnis

- [1] L. Gmelin, *Handbuch der Theoretischen Chemie*, Bd. 1, Heidelberg 1827
- [2] R. Clausius, *Ann. d. Phys. u. Chem.* **105**, 239 (1858)
- [3] R. Clausius, *Ann. d. Phys. u. Chem.* **N.F. IX**, 3 337 (1880)
- [4] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York 1976
- [5] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7017
- [6] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim 1995
- [7] M. Morgan Conn und J. Rebek, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1647
- [8] J. Cerny, M. Kabelac und P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16055 (2008)
- [9] K. Ruedenberg, *Phys. Rev.* **34**, 2, 326 (1962)
- [10] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Band 2, VCH, Weinheim 1992
- [11] R. Eisenschitz und F. London, *Z. Phys.* **60** (1930) 491
- [12] M. P. Allen und D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford 1987
- [13] D. Marx und J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementation*, in J. Grotendorst [Hrsg.], „Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry“, John von Neumann Institute for Computing, Jülich 2000
- [14] R. Car und M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 22, 2471 (1985)
- [15] C. Tessier, A. Terlain und Y. Larher, *Physica* **113A**, 286 (1982)

- [16] Y. Tanaka und K. Yoshino, J. Chem. Phys. **53**,5, 2012 (1970)
- [17] V. F. Lotrich und K. Szalewicz, Phys. Rev. Lett. **79**,7, 1301 (1997)
- [18] V. F. Lotrich, P. Jankowski und K. Szalewicz, J. Chem. Phys. **108**,12(1998) 4725
- [19] R. Podeszwa und K. Szalewicz, J. Chem. Phys. **126**, 194101 (2007)
- [20] W. Klopper, M. Schütz, H. P. Lüthi und S. Leutwyler, J. Chem. Phys. **103**,3, 1085 (1995)
- [21] E. M. Mas, R. Bukowski und K. Szalewicz, J. Chem. Phys. **118**,10, 4386 (2003)
- [22] K. U. Lao und J. M. Herbert, J. Phys. Chem. A **116** (2012) 3042
- [23] W. Heisenberg, M. Born und P. Jordan, Z.Phys. **35** (1925) 557
- [24] S. S. Schweber, *An Introduction To Relativistic Quantum Field Theory*, Harper & Row, New York 1961
- [25] H. Rund, *Hamilton-Jacobi Theory In The Calculus Of Variations*, D. Van Nostrand Company Ltd., London 1966
- [26] W. Heitler, *Elementary Wave Mechanics*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford 1956
- [27] H. Graßmann, *Die Ausdehnungslehre*, Th. Chr. Fr. Enslin, Berlin 1862
- [28] E. K. U. Gross und E. Runge, *Vielteilchentheorie*, B. G. Teubner, Stuttgart 1986
- [29] P. O. Löwdin, Phys. Rev. **97** (1955) 1474
- [30] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24** 89 (1928)
- [31] M. Hamermesh, *Group Theory And Its Application To Physical Problems*, Dover Publications, Inc. New York
- [32] A. Stone, *Intermolecular Forces*, 1st Ed., Oxford University Press 1997(bitte pruefen)
- [33] A. Szabó und N. S. Ostlund *Modern Quantum Chemistry*, Dover, New York 1989
- [34] F. Coester, Nucl. Phys. **7** 421 (1958)

- [35] F. Coester und H.Kümmel, Nucl. Phys. **17** 477 (1960)
- [36] G. D. Purvis III und R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **76**(4), 1910 (1982)
- [37] H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory*, Edition am Gutenbergplatz, Leipzig 2003
- [38] E. Teller, Rev. Mod. Phys. **34**, 4 (1962) 627
- [39] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B 864 (1964)
- [40] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. **104**, A 1133 (1965)
- [41] P. O. Löwdin, J. Math. Phys. **6**, 8, 1341 (1965)
- [42] C. Bloch, Nucl. Phys. **6**, 329 (1958)
- [43] B. Jeziorski und W. Kołos, Int. J. Quantum Chem. Vol XII, Suppl. 1,(1977) 91 1925
- [44] W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. **73** (1980) 343
- [45] J. O. Hirschfelder, Chem. Phys. Lett. **1** (1967) 325
- [46] A. van der Avoird, Chem. Phys. Lett. **1** (1967) 24
- [47] D. M. Chipman und J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. **59**, 2838 (1973)
- [48] W. Kutzelnigg, Int. J. Quantum Chem. Vol. XIV, 101 (1978)
- [49] M. Berrondo, Mol.Phys. **26**, 329 (1973)
- [50] P. Claverie, Int. J. Quant. Chem. **5** (1971) 273
- [51] J. D. Morgan III und Simon B. Int. J. Quantum Chem., Vol. XVII, 1143 (1980)
- [52] R. Ahlrichs, Theor. Chim. Acta**41** (1976) 7
- [53] T. Kato, *Perturbation Theory for Linear Operators* , Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1980
- [54] H.B.G. Casimir und P.Polder, Phys. Rev. **73**, 360 (1948)
- [55] R. McWeeny, Rev. Mod. Phys. **32**, 2, 335 (1960)

- [56] V. Magnasco und R. McWeeny, *Weak Interactions Between Molecules and Their Physical Interpretation*, in Z. B. Maksić[Hrsg.], „Theoretical Treatment of Large Molecules and Their Interactions“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1991
- [57] A. Heßelmann, *Die Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsbeiträgen mit Dichtefunktional- und Brueckner-Coupled-Cluster-Methoden*, Dissertation, Duisburg-Essen 2003
- [58] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics, 2nd ed.*, Academic Press, London 1992
- [59] E.K.U. Gross, J.F. Dobson und M. Petersilka, *Top. Curr. Chem.* **181**, 81 (1996)
- [60] M. Jaszunski und R. McWeeny *W. Mol. Phys.* **55**, 1275 (1985)
- [61] B. Jeziorski, R. Moszynski und K.Szalewicz *Chem. Rev.* **94**, 1887 (1994)
- [62] T. Korona, „Coupled cluster treatment of intramonomer correlation effects in intermolecular interactions“, In: P.Čarsky, J.Paldus, J.Pittner(Hrsg.) *Recent Progress in Coupled Cluster Methods*. Berlin, Springer; 267-298 (2010)
- [63] A. Heßelmann und G. Jansen, *J. Chem. Phys.* **112**, 6949 (2000)
- [64] A. J. Misquitta, K. Szalewicz, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 301 (2002)
- [65] G. Jansen und A. Heßelmann, *J. Phys. Chem. A* **105**, 11156 (2001)
- [66] A. Heßelmann und G. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5010 (2003)
- [67] R. Schäffer und G. Jansen, *Mol. Phys.* **111**, 2570 (2013)
- [68] C.-O. Almbladh und U. von Barth, *Phys. Rev. B* **31,6** 3231 (1985)
- [69] R. van Leeuwen und E. J. Baerends *Phys. Rev. A* **49**, 2421 (1994)
- [70] Q. Zhao, R. C. Morrison und R. G. Parr *Phys. Rev. A* **50**, 2138 (1994)
- [71] R. C. Morrison und Q. Zhao *Phys. Rev. A* **51**, 1980 (1995)
- [72] T. Koga, Y. Kasai und A. J. Thakkar *Int. J. Quantum Chem.* **46**, 689 (1993)
- [73] E. Hylleraas *Z.Phys.* **54**, 347 (1929)

- [74] M. Grüning, O.V. Gritsenko, S.J.A van Gisbergen und E.J. Baerends J. Chem. Phys. **95**, 6576 (1991)
- [75] A. Tekin und G.Jansen Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 1680 (2007)
- [76] A. Heßelmann, G. Jansen und M. Schütz J. Chem. Phys. **122**, 014103 (2005)
- [77] S. A. Fiethen *Untersuchungen intermolekularer Wechselwirkungen an biochemischen Modellsystemen mittels Symmetrie-Adaptierter Störungstheorie in Kombination mit Dichtefunktionaltheorie*, Dissertation, Essen 2009
- [78] M. Gutowski und L. Piela Mol. Phys. **64**, 337 (1988)
- [79] L. Rajchel, P. S. Zuchowski, M.M. Szczesniak und G. Chalasinski, Chem. Phys. Lett. **486**, 160 (2010)
- [80] R. Landshoff, Z.Phys. **102**, 201 (1936)
- [81] M. Gutowski, J. G. C. M. van Duijneveld-van de Rijdt, J. H. van Lenthe und F. B. van Duijneveldt, J. Chem. Phys. **98**, 4728 (1993)
- [82] S. F. Boys und F. Bernardi Mol. Phys. **19**, 553 (1970)
- [83] B. Jeziorski, M. Bulski und L. Piela, Int. J. Quantum Chem. **10**, 281 (1976)
- [84] P. O. Löwdin, Arkiv mat. astron. fysik **35A**, Nr.9 (1947) 1
- [85] W. Rijks, M. Gerritsen und P.E.S. Wormer Mol. Phys. **66**, 929 (1989)
- [86] V. Strassen, Numer. Math. **13**, 354 (1969)
- [87] I. C. Hayes und A. J. Stone Mol. Phys. **53**, 69 (1984)
- [88] I. C. Hayes und A. J. Stone Mol. Phys. **53**, 83 (1984)
- [89] G. Figari und W. Magnasco Mol. Phys. **55**, 319 (1985)
- [90] MOLPRO, version 2008.1, a package of *ab initio* programs, H. J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Lin, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M.

- E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, M. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang und A. Wolf, s. <http://www.molpro.net>
- [91] J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt und F. B. van Duijneveldt, Chem. Phys. Lett. **17**,3, 425 (1972)
- [92] T. Korona, H.L. Williams, R. Bukowski, B. Jeziorski, K. Szalewicz, J. Chem. Phys. **106**, 5109 (1997)
- [93] T. M. Parker, L. A. Burns, R. M. Parrish, A. G. Ryno und C. D. Sherrill, J. Chem. Phys. **140**, 094106 (2014)
- [94] R. Schäffer und G. Jansen, Theor. Chem. Acc. **131**, 1:1235 (2012)
- [95] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989)
- [96] R. Moszynski, T. G. A. Heijmen und B. Jeziorski, Mol. Phys. **88**,3, 741 (1996)
- [97] K. Patkowski, K. Szalewicz und B. Jeziorski, J. Chem. Phys. **125**, 154107 (2006)
- [98] M. Torheyden und G. Jansen, Mol. Phys. **104**,13-14, 2101 (2006)
- [99] G. Jansen, WIREs Comput. Mol. Sci. **4**,127 (2014). doi:10.1002/wcms.1164
- [100] M. A. L. Marques und E. K. U. Gross, Ann. Rev. Phys. Chem. **55**, 427 (2004)
- [101] A. D. Boese, unveröffentlicht
- [102] T. B. Adler, G. Knizia und H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **127**, 221106 (2007)
- [103] G. Knizia, T. B. Adler und H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **130**, 054104 (2009)
- [104] E. Valeev, Chem. Phys. Lett. **395**, 190 (2004)
- [105] K. E. Yousaf und K. A. Peterson, Chem. Phys. Lett. **476**, 303 (2009)
- [106] D. G. Truhlar, Chem. Phys. Lett. **294**, 45 (1998)
- [107] R. Burcl, G. Chałasiński, R. Bukowski und M. M. Szcześniak, J. Chem. Phys. **103**, 1498 (1995) 4725

- [108] B. Real, *Quantenmechanische Berechnungen von Mehrkörperwechselwirkungen in Acetylen-Ammoniak-Clustern*, Diplomarbeit, Duisburg-Essen 2006
- [109] Kutzelnigg, W. *Einführung in die Theoretische Chemie*, Band 1, VCH, Weinheim 1992
- [110] B. M. Axilrod und E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**,6, 299 (1943)
- [111] V. F. Lotrich und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **106**, 9668 (1997)
- [112] R. Moszynski, P. E. S. Wormer, B. Jeziorski und A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **103**, 8058 (1995)
- [113] V. F. Lotrich und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **106**, 9688 (1997)
- [114] V. F. Lotrich und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **112**,1, 112 (2000)
- [115] H. Partridge, *Near Hartree-Fock Quality GTO Basis Sets for the Second-Row Atoms*, NASA Technical Memorandum 89449, 1987
- [116] H. Partridge, *Near Hartree-Fock Quality Gaussian Type Orbital Basis Sets for the First- and Third-Row Atoms*, NASA Technical Memorandum 101044, 1989
- [117] A. Misquitta, R. Podeszwa, B. Jeziorski und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **123**, 214103 (2005)
- [118] W. Schöllkopf und J. P. Toennies, *Science* **266** 1345 (1994)
- [119] V. Efimov, *Phys. Lett.* **33B**,8 563 (1970)
- [120] D. J. Tozer und N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **109**,23, 10180 (1998)
- [121] H. Tanaka, *Faraday Discuss.* **167**, 9 (2013)
- [122] N. Pugliano und R. J. Saykally, *Science* **257**, 1937 (1992)
- [123] Kun Liu, J. G. Loeser, M. J. Elrod, B. C. Host, J. A. Rzepiela, N. Pugliano und R. J. Saykally, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3507 (1994)
- [124] S. Suzuki und G. A. Blake, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 499 (1994)
- [125] C. Hättig, *Entwicklung, Implementierung und Anwendung einer Korrelationsmethode für frequenzabhängige Polarisierbarkeiten*, Dissertation, Bonn 1995

- [126] J. Verbeek, J. H. van Lenthe, *J. Mol. Struct.(Theochem)* **229**, 115 (1991)
- [127] G. Gerlich, *Vektor- und Tensorrechnung für die Physik*, Vieweg Braunschweig 1977



## **Lebenslauf**

Aus Gründen des Datenschutzes ist der Lebenslauf in der Onlineversion nicht enthalten.