

Globale Simulationen von N_2 und CO

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
K. Leonhard
aus Köln

Köln,

28. November 2001

Berichterstatter: Prof. Dr. U. K. Deiters
Prof. Dr. D. Stauffer
Tag der mündlichen Prüfung 07. 11. 2001

Inhaltsverzeichnis

0.1	Abkürzungen	6
1	Einleitung	11
2	Theoretische Grundlagen	13
2.1	Statistische Thermodynamik	13
2.1.1	Verschiedene Ensembles	13
2.1.2	Boltzmannfaktor und Ensemblemittel	14
2.1.3	Thermodynamischer Limes und Ergodensatz	15
2.1.4	Die Monte Carlo-Methode	15
2.1.5	Simulation von Phasengleichgewichten	17
2.1.6	MC-Simulationen und der kritische Punkt	20
2.1.7	Periodische Randbedingungen und Minimum-Image-Con- vention	21
2.2	Quantenmechanik	22
2.2.1	Die Schrödingergleichung	22
2.2.2	Zwei Lösungsansätze: Supermolekülansatz und intermole- kulare Störungstheorie	23
2.2.3	Entwicklung der Wellenfunktion in Basissätze	26
2.2.4	Methoden zur Lösung der Schrödingergleichung	27
2.2.5	Basissatzfehler	32
2.2.6	Berechnung des Paarpotentials	34
2.3	Molekülmodelle	35
2.3.1	2-Körper-Potentiale	36
2.3.2	3-Körper-Potentiale	38
3	Datenverarbeitungstechnischer Teil	41
3.1	Implementierung der Potentiale	41
3.1.1	Cutoff-Korrekturen der langreichweitigen Potentiale	41
3.1.2	Druckberechnung und Virial	46
3.2	Das Programm gibbs	47
3.2.1	Aufbau	47
3.2.2	Plattformspezifische Implementierung der Minimum-Image- Convention	47

3.2.3	Berechnung des Potentials	49
3.2.4	Durchführung einer Simulation	51
3.3	Struktur von Fluiden	52
3.3.1	Totale Paarkorrelationsfunktion	52
3.3.2	Umrechnung der totalen Paarverteilungsfunktion in partielle Verteilungsfunktionen	53
3.3.3	Symmetrie der totalen Verteilungsfunktion	55
3.3.4	Intervallgrößen für das 4D-Histogramm	56
3.4	Der Strukturfaktor	60
3.4.1	Anisotrope Teilchen	61
3.4.2	Verschiedene Definitionen des Strukturfaktors	62
3.4.3	Experimentelle Untersuchungen des Strukturfaktors von Stickstoff	62
4	Überblick über bisherige Publikationen	65
4.1	Stickstoff	65
4.1.1	Wechselwirkungspotentiale	65
4.1.2	Simulationen	68
4.2	Kohlenmonoxid	69
4.2.1	Wechselwirkungspotentiale	69
4.2.2	Simulationen	71
5	Ergebnisse	73
5.1	Konstruktion eines neuen N ₂ -Potentials	73
5.1.1	Quantenmechanische Berechnung von Energiepunkten auf der Potentialhyperfläche	73
5.1.2	Auswahl und Anpassung eines Molekülmodells	74
5.1.3	2-Körper-Eigenschaften des Stickstoffpotentials	76
5.2	Stickstoffsimulationen	80
5.2.1	Experimentelle Daten	80
5.2.2	Simulationsergebnisse	80
5.2.3	Extrapolation der Simulationsergebnisse auf den kritischen Punkt	86
5.2.4	Strukturfaktor von flüssigem Stickstoff	88
5.3	Konstruktion eines neuen CO-Potentials	90
5.3.1	Quantenmechanische Berechnung von Energiepunkten auf der Potentialhyperfläche	90
5.3.2	Auswahl und Anpassung eines Molekülmodells	90
5.3.3	2-Körper-Eigenschaften des Kohlenmonoxidpotentials	96
5.4	Kohlenmonoxidsimulationen	101
5.4.1	Experimentelle Daten	101
5.4.2	Simulationsergebnisse	101

5.4.3	Extrapolation der Simulationsergebnisse auf den kritischen Punkt	106
6	Zusammenfassung und Ausblick	109
7	Abstract	111
A	Koordinatensysteme für lineare Moleküle	113
B	Symmetrie der Anordnungen von $D_{\infty h}$- und $C_{\infty v}$-Molekülen	117
C	Elektrostatik	119
C.1	Grundlagen der Elektrostatik	119
C.2	Multipole	120
C.2.1	Dipole	120
C.2.2	Quadrupole	121
C.2.3	Höhere Multipole und Wechselwirkungstensoren	123
C.3	Polarisierbarkeit	126
D	Kugelflächenfunktionen	129
E	Tabellen	133
	Literaturverzeichnis	160

0.1 Abkürzungen

Üblicherweise werden alle einfachen Fluide als isotrop bezeichnet, im Gegensatz zu Fluiden wie Flüssigkristallen, bei denen eine langreichweitige Struktur vorliegt. In dieser Arbeit wird davon abweichend der Begriff *isotropes Fluid* als Abkürzung für *Fluid aus Molekülen mit isotropen Paarwechselwirkungen* verwendet und entsprechend *anisotropes Fluid* für *Fluid aus Molekülen mit anisotropen Paarwechselwirkungen*.

Größen und Naturkonstanten

a	allgemeine thermodynamische Größe
α	Polarisierbarkeit
α	Parameter für die Breite des Morsepotentials
α	Winkel im Molekülkoordinatensystem
$B(i)$	Eine Menge von Zuständen nahe Zustand i
B_2	2. Virialkoeffizient
b_{coh}	kohärente Streulänge
β	Winkel im Molekülkoordinatensystem
$\beta = 1/k_{\text{B}}T$	
c	(Entwicklungs-)Koeffizien
c	kritische Amplitude
c_6	Attraktionsparameter für das Paarpotential (Dipol–Dipol-Wechselwirkung)
c_9	Axilrod–Teller-Koeffizient
D_e	Potentialtiefe beim Morsepotential
e	Elementarladung ($1,6021892 \cdot 10^{-19}$ C)
E	(Gesamt-)Energie
ϵ_0	Dielektrizitätszahl im Vakuum ($8,8541878 \cdot 10^{-12}$ C/V m)
ϵ_{LJ}	Lennard-Jones-Attraktionsparameter
ϕ	Basisfunktion
ϕ	Diederwinkel
$g(r)$	Paarkorrelationsfunktion, PKF
G	Gibbs-Energie
Γ	Phasenraumkoordinate
γ_j	Winkel beim Axilrod–Teller-Potential
h	Plancksches Wirkungsquantum ($6,626176 \cdot 10^{-34}$ J s)
$\hbar = h/2\pi$	
H	Enthalpie
\hat{H}	Hamilton-Operator
i	imaginäre Einheit ($i^2 = -1$)
i, j, k	ganze Zahlen
\mathbf{k}	Wellenvektor

k_B	Boltzmannkonstante ($1,380662 \cdot 10^{-23}$ J/K)
κ	Anisotropiefaktor der Polarisierbarkeit
Λ	thermische de Broglie-Wellenlänge
L	Boxlänge
l	halbe Boxlänge
μ	chemisches Potential
m_e	Elektronenmasse ($9,1093897 \cdot 10^{-31}$ kg)
n	Teilchenzahldichte
n_{sym}	Symmetriezahl
N	Teilchenzahl
p	Druck, Wahrscheinlichkeit
p_s	Wahrscheinlichkeit für Zustand s
p_{ij}	Übergangswahrscheinlichkeit von Zustand i zu j
π	Kreiszahl
Ψ	Eigenfunktion der Schrödingergleichung,
Q	Quadrupol
Q	Betrag einer Wellenvektordifferenz
Q	Zustandssumme eines Systems
q	Zustandssumme eines Teilchens
q	Ladung
r	Radius, Abstand
r_m	Gleichgewichtsabstand
ρ	Dichte
$\rho(\mathbf{\Gamma})$	Phasenraumdichte
S	Entropie
$S(Q)$	Strukturfaktor
σ_{LJ}	Lennard-Jones-Radius
T	Temperatur
Θ	spurloses Quadrupolmoment
\hat{T}	Cluster-Operator
$u(\mathbf{\Gamma})$	Wahrscheinlichkeitsdichte
u	Konfigurationsenergie
U	potentielle Energie einer Konfiguration
u_i	Wahrscheinlichkeit der Konfiguration
V	Volumen, Ionisierungsenergie
W	Virial
$w(r)$	Virialfunktion
x	Ortskoordinate
$\Delta\tilde{x}$	reduzierter Abstand
ξ	Zufallszahl aus $[0; 1]$
X	Kardinalzahl eines Basissatzes
z_k	Ladungszahlen der Kerne k

Z Anzahl von Zuständen

Indizes, Subscripte und sonstige Abkürzungen:

$\langle a \rangle$	Mittelwert von a
$\langle a \rangle_{\text{ens}}$	Ensemblemittelwert von a
$\langle a \rangle_t$	zeitlicher Mittelwert von a
I, II	Boxnummer
3	Dreikörper-
AT	Axilrod-Teller
BSSE	<i>basis set superposition error</i>
c	konfigurationelle Größe
CC	Coupled-Cluster
CI	Configuration-interaction
co	Cutoff
corr	Korrelation
cpc	<i>counterpoise-corrected</i>
Δ	Differenz
Δ	Laplace Operator
d	Differentialoperator
ex	extern, Exzess
g	Gasphase
GEMC	Gibbs-Ensemble-Monte Carlo
HF	Hartee-Fock
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
i	Zählvariable (bezieht sich beim Hamiltonoperator auf Elektronen)
id	ideal
kin	kinetisch
LJ	Lennard-Jones
l	flüssige Phase
m	molar
Max(a, b)	Maximum von a und b
max	Maximum
MC	Monte-Carlo
MD	Molekular-Dynamik
MP	Møller-Plesset
min	minimal
∇	Nabla-Operator
PKF	Paarkorrelationsfunktion
pot	potentiell
ref	Referenz
rms	mittlere quadratische Abweichung

res residuell
VK Virialkoeffizient

atomare Größen

$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ atomare Längeneinheit
($1a_0 = 5,291772 \cdot 10^{-11}\text{m}$)

$E_h = \hbar^2/m_e a_0^2$ Hartree (atomare Energieeinheit, $1E_h = 4,3597482 \cdot 10^{-18}\text{J}$)

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahren wurden Monte Carlo(MC)- und Molekulardynamik(MD)-Simulationen vermehrt zum Simulieren realer Fluide eingesetzt. Damit zeigt sich eine Erweiterung des Einsatzbereichs der Simulationen zusätzlich zu den klassischen Anwendungen, wie dem Testen von Theorien für einfache Modellfluide oder dem Sammeln qualitativer Informationen über Struktur und Dynamik von Fluiden. Eine spezielle Variante der Simulationen realer Fluide sind die globalen Simulationen. Das Ziel globaler Simulationen ist es, thermodynamische Daten zu erhalten, ohne zuvor irgendwelche Messungen durchführen zu müssen. Dazu ist die Kombination mehrerer Methoden nötig: Zuerst berechnet man die Molekülpotentiale, also die intermolekularen Wechselwirkungen, mit quantenmechanischen *Ab-initio*-Verfahren. Man geht heutzutage davon aus, daß solche Eigenschaften eines Systems mit Hilfe der Quantenmechanik prinzipiell sehr genau berechnet werden können. Der dazu nötige Rechenaufwand steigt für kompliziertere Systeme allerdings auch in praktisch unerreichbare Dimensionen. Daher beschränkt man sich i.a. auf die Berechnung von Paarpotentialen. Anschließend werden mit diesen Potentialen Simulationen durchgeführt.

Ein langfristig wünschenswertes Ziel ist es, solche globalen Simulationen für beliebige Stoffe durchführen zu können. Die erhaltenen thermodynamischen – und bei Verwendung von MD-Simulationen auch kinetischen – Daten können zur Optimierung technischer Anlagen in der chemischen Industrie oder aber auch zur Erhöhung ihrer Sicherheit anstelle teurer Messungen verwendet werden. Dies ist vor allem da sinnvoll, wo die Messungen sehr aufwendig oder riskant sind, z. B. bei toxischen oder instabilen Spezies. Eine Zusammenfassung über die heutigen und zukünftigen Probleme und Möglichkeiten der globalen Simulationen ist in dem Kapitel *Experiments? — No Thank You!* der IUPAC Monographie *Chemistry for the 21st Century* zu finden [1].

Die ersten Untersuchungen dieser Art wurden schon 1973 von Clementi und Mitarbeitern an Wasser durchgeführt [2]. Da damals die verfügbaren Methoden und Rechner noch nicht so weit entwickelt waren wie heute und es sich bei Wasser um eine besonders schwierige Substanz handelt, wurden nur Ergebnisse mäßiger

Genauigkeit erzielt.

In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts begann man verstärkt, sich den globalen Simulationen zu widmen. Dabei wurden solche Untersuchungen vor allem an Edelgasen durchgeführt. Die Gründe dafür sind einfach: 1. sind Edelgase experimentell und theoretisch gut untersucht, so daß eine umfangreiche Menge an Referenzdaten zum Vergleich mit Simulationsergebnissen zur Verfügung steht. 2. bieten sich Edelgase als Studienobjekte an, da man ihre Wechselwirkungen mit relativ einfachen Modellen gut beschreiben kann. Dies führt zu vergleichsweise schnell zu erstellenden und schnell laufenden Programmen.

Huber et al. [3–7] führten globale MD-Simulationen an Neon und Argon durch. Sie verwendeten *Ab-initio*-Potentiale und teilweise 3-Körper-Wechselwirkungen und berechneten damit eine Vielzahl thermodynamischer und Transport-Größen im überkritischen Bereich bei mittleren und hohen Drücken und erhielten gute Ergebnisse. Etwa zur gleichen Zeit wurden ähnliche Arbeiten von Hloucha an Argon durchgeführt [8]. Huber et al. begannen außerdem, CO₂-Simulationen mit *Ab-initio*-Potentialen (ohne 3-Körper-Wechselwirkungen) durchzuführen. Allerdings ist die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten bei Kohlendioxid nicht so gut wie bei den Edelgasen.

Vor Beginn dieser Arbeit wurde das Phasenverhalten von Neon und Argon mit Hilfe von Gibbs-Ensemble-MC-Simulationen untersucht. Dabei wurden verschiedene *Ab-initio*-Potentiale und der Einfluß von 3-Körper-Wechselwirkungen untersucht [9]. Die Genauigkeit der Ergebnisse für Edelgase ist inzwischen mit experimentellen Ergebnissen vergleichbar.

Aufgrund dieser Ergebnisse für Neon und Argon ist nun als nächster Schritt die Behandlung komplizierterer Moleküle sinnvoll. Dazu wurden Stickstoff und Kohlenmonoxid ausgewählt. Diese Moleküle sind noch klein genug, um die Verwendung quantenmechanischer Verfahren auf hohem Niveau zur Berechnung der Wechselwirkung zu erlauben. Andererseits sind sie nicht mehr kugelsymmetrisch, so daß alle anisotropen Effekte berücksichtigt werden müssen.

Die Arbeiten sollen nicht nur zeigen, ob oder mit welcher Genauigkeit es möglich ist, globale Simulationen mit kleinen anisotropen Molekülen durchzuführen. Darüber hinaus werden Erkenntnisse über die intermolekularen Wechselwirkungen erwartet. Es sollen verschiedene quantenmechanische Verfahren auf ihre Eignung für die Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungen und Potentialmodelle auf ihre Wiedergabequalität dieser Modelle hin untersucht werden. Außerdem soll der Einfluß verschiedener 3-Körper-Beiträge und von Näherungen dieser Beiträge auf die Ergebnisse untersucht werden, um sich bei zukünftigen Simulationen auf die wesentlichen Effekte beschränken zu können.

Eine Diskussion der bisher in der Literatur veröffentlichten Arbeiten zu N₂- und CO-Potentialen sowie zu Simulationen mit diesen Stoffen findet sich in Kapitel 4, nachdem die zugrundeliegenden Verfahren im Theorieteil (Kapitel 2) besprochen wurden.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Statistische Thermodynamik

2.1.1 Verschiedene Ensembles

In der quantenmechanischen Beschreibung stellt jeder Eigenzustand, d.h. jede Lösung der Schrödingergleichung eines Vielteilchensystems, einen Mikrozustand für dieses System dar. In dieser Arbeit werden jedoch nur klassische Simulationen durchgeführt. Im klassischen Bild ist ein Mikrozustand eines N -Teilchensystems durch die Angabe der Orts- und Impulsvektoren aller Teilchen gegeben. Der $6N$ -dimensionale Raum, der alle möglichen Mikrozustände enthält, wird Gibbsscher Phasenraum genannt. Demnach ist ein Mikrozustand ein Punkt Γ im Gibbsschen Phasenraum.

Ein Makrozustand hingegen wird durch makroskopische Randbedingungen, z.B. Volumen V , Teilchenzahl N , Druck p , Temperatur T , Gesamtenergie E u.ä. festgelegt. Die Menge aller Mikrozustände, die mit einem vorgegebenen Makrozustand verträglich ist, bezeichnet man als Gesamtheit oder Ensemble.

Abhängig von den Größen, die konstant gehalten werden, unterscheidet man üblicherweise das mikrokanonische (N , V und E gegeben), das kanonische (N , V und T gegeben) und das großkanonische (chemisches Potential μ , V und T gegeben) Ensemble. Alle anderen Größen können bei diesen Ensembles mit der Zeit um ihren Mittelwert fluktuieren.

Bei Computersimulationen werden neben den „klassischen“ Ensembles z. B. das (N, p, T) -Ensemble (isobar-isothermes Ensemble) und das Gibbs-Ensemble verwendet. Beim Gibbs-Ensemble werden 2 gekoppelte Boxen gleichzeitig simuliert, wobei Temperatur und Gesamtvolumen sowie Gesamtteilchenzahl vorgegeben werden; die beiden letzten Größen dürfen aber für die einzelnen Phasen variieren. Dadurch wird der gleiche Druck und das gleiche chemische Potential in beiden Boxen erreicht und Phasengleichgewichte können mit dem Gibbs-Ensemble direkt simuliert werden.

2.1.2 Boltzmannfaktor und Ensemblemittel

Die Mikrozustände eines kanonischen Ensembles mit N Teilchen sind nicht alle gleichwahrscheinlich, selbst wenn sie prinzipiell erreicht werden können. Die Wahrscheinlichkeit p_s für das Auftreten eines Mikrozustandes der Energie E_s ist proportional zum Boltzmannfaktor

$$p_s \propto \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

k_B : Boltzmannkonstante

Da der klassische Phasenraum nicht diskretisiert ist, führt man eine Phasenraum-dichte

$$\rho(\Gamma) = \frac{1}{N} \exp\left(-\frac{E_{\text{pot}}(\Gamma) + E_{\text{kin}}(\Gamma)}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

ein und normiert diese mit dem Kehrwert der Zustandssumme Q , um die Wahrscheinlichkeitsdichte $u(\Gamma)$ zu erhalten.

$$u(\Gamma) = \frac{\rho(\Gamma)}{Q} \quad \text{mit } Q = \int \rho(\Gamma) d\Gamma \quad (2.3)$$

Mit Hilfe dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung kann man den Ensemblemittelwert, also das gewichtete Mittel über alle Zustände, einer Größe a berechnen, die von Γ abhängt.

$$\langle a \rangle_{\text{ens}} = \int a(\Gamma) u(\Gamma) d\Gamma \quad (2.4)$$

Da sich die Energie additiv aus kinetischer und potentieller (oder konfigurationeller) Energie zusammensetzt, kann man die Phasenraum- und Wahrscheinlichkeitsdichte in zwei Terme aufspalten. Dann werden die residuellen Größen aus den Konfigurationen berechnet. Durch Addition des Idealgasanteils kann der Anteil der kinetischen Energie leicht berücksichtigt werden. Entsprechend der obigen Gleichungen für die Gesamtenergie ergibt sich für die konfigurationellen Größen:

$$\rho_c(\Gamma_c) = \frac{1}{N} \exp\left(-\frac{E_{\text{pot}}(\Gamma_c)}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

$$u_c(\Gamma_c) = \frac{\rho_c(\Gamma_c)}{Q_c} \quad (2.6)$$

$$Q_c = \int \rho_c(\Gamma_c) d\Gamma_c \quad (2.7)$$

$$\langle a_c \rangle_{\text{ens}} = \int a(\Gamma_c) u_c(\Gamma_c) d\Gamma_c \quad (2.8)$$

2.1.3 Thermodynamischer Limes und Ergodensatz

Es gibt zwei wesentliche Sätze der statistischen Mechanik, die für MC-Simulationen wichtig sind, da sie festlegen, unter welchen Bedingungen das Simulationsensemble frei gewählt werden kann bzw. die Rechtfertigung für Vergleiche experimenteller Daten mit Simulationsergebnissen liefern.

Die Verwandtschaft der verschiedenen Ensembles wird durch den thermodynamischen Limes beschrieben:

Werden Teilchenzahl N und Volumen V gleichzeitig über alle Grenzen erhöht, so daß die Teilchendichte $n = N/V$ konstant bleibt, dann nehmen die Mittelwerte einer Größe $a(\Gamma)$ in allen Ensembles (genauer: allen, die man verwenden darf) den gleichen Wert an (bis auf einen Fehler der Größenordnung $1/N$).

Dies heißt aber auch, daß die Wahl des Ensembles bei Computersimulationen wegen der geringen Größe von N in bestimmten Fällen noch einen gewissen Einfluß auf das Ergebnis haben kann (z. B. wenn in dem untersuchten Zustand große Fluktuationen vorliegen und ein Ensemble verwendet wird, welches diese unterdrückt, wie z. B. das kanonische Ensemble).

Der Ergodensatz besagt, daß das Ensemblemittel einer Größe gleich dem zeitlichen Mittel dieser Größe ist. Da ein Meßwert immer ein zeitliches Mittel ist, ist dieser Satz die Grundlage des Vergleichs von MC-Simulationsergebnissen (Ensemblemitteln) mit Meßergebnissen.

$$\langle a \rangle_{\text{ens}} = \langle a \rangle_t \quad (2.9)$$

2.1.4 Die Monte Carlo-Methode

Das Monte Carlo-Verfahren (MC-Verfahren) ist ein Näherungsverfahren, um Integrale zu berechnen. Man kann mit diesem Verfahren z.B. die Kreiszahl π berechnen, indem man in einem Quadrat mit Inkreis zufällig Punkte auswählt und dann prüft, ob diese innerhalb des Kreises liegen oder nicht. Das Verhältnis der Punkte in dem Kreis zu den insgesamt ausgewählten Punkten ist dann gleich $\pi/4$.

Auf diese Art lassen sich auch Integrale über den Phasenraum näherungsweise berechnen. Dieses Verfahren nennt man *naives* Monte Carlo, da die Punkte „blind“ ausgewählt werden und die Konvergenz daher langsam ist.

Das Metropolis-Monte Carlo-Verfahren

Ein verbessertes Integrationsverfahren stammt von Metropolis et al. [10] aus dem Jahre 1953. Dabei werden die Konfigurationen Γ_k direkt mit der Wahrscheinlichkeit $\exp(E(\Gamma_k)/(k_B T))$ erzeugt. Dadurch werden die wichtigen Konfigurationen

in angemessener Weise berücksichtigt, und es wird entsprechend weniger Rechenzeit für Konfigurationen mit geringerem Gewicht aufgewandt. Die Berechnung des Mittelwerts erfolgt nun nach:

$$\langle a \rangle_{\text{MC}} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M a(\Gamma_k) \quad (2.10)$$

Wobei M die Zahl der Monte Carlo-Schritte ist.

Daß es möglich ist, Konfigurationen mit einer gewünschten Wahrscheinlichkeitsverteilung zu erzeugen, zeigt die Theorie der Markovprozesse. Eine genauere Beschreibung dieser Theorie findet sich in [11]. Eine wesentliche Forderung dieser Theorie im Hinblick auf unsere Anwendung ist, daß ein Algorithmus zur Erzeugung von Konfigurationen der Reversibilitätsbeziehung genügen muß.

$$u_i p_{ij} = u_j p_{ji} \quad (2.11)$$

u_i : Wahrscheinlichkeit der Konfiguration i

p_{ij} : Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand i zum Zustand j

Ein solcher Algorithmus genügt dann automatisch auch der Stationaritätsgleichung, die besagt, daß sich nach einer genügenden Anzahl von Schritten aus jeder Anfangskonfiguration eine stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung $u(\Gamma_k)$ ergibt.

Die folgende „asymmetrische Vorschrift“ genügt der Reversibilitätsbeziehung und liefert die Boltzmannverteilung als stationäre Verteilung:

Sei $B(i)$ eine Menge von insgesamt Z Zuständen im Konfigurationsraum, die sich alle innerhalb eines bestimmten Volumens um den gerade vorliegenden Zustand Γ_i befinden, so gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$p_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{für } \Gamma_j \notin B(i) \\ \frac{1}{Z} & \text{für } \Gamma_j \in B(i) \text{ und } \rho(\Gamma_j) \geq \rho(\Gamma_i) \\ \frac{1}{Z} \frac{\rho(\Gamma_j)}{\rho(\Gamma_i)} & \text{für } \Gamma_j \in B(i) \text{ und } \rho(\Gamma_j) < \rho(\Gamma_i) \end{cases} \quad (2.12)$$

Der Beweis der Erfüllung der Reversibilitätsbeziehung gelingt leicht:

- Wenn $\Gamma_j \notin B(i)$ ist, dann ist auch $\Gamma_i \notin B(j)$ und es gilt $p_{ij} = 0 = p_{ji}$.
- Wenn $\rho(\Gamma_j) \geq \rho(\Gamma_i)$ dann gilt

$$\begin{aligned} p_{ij} &= \frac{1}{Z} \text{ und } p_{ji} = \frac{1}{Z} \frac{\rho(\Gamma_i)}{\rho(\Gamma_j)} = \frac{1}{Z} \frac{u_i}{u_j} \\ &\Rightarrow u_j p_{ji} = u_i p_{ij} \end{aligned}$$

und umgekehrt.

Um einen Zug mit der Wahrscheinlichkeit $p = \frac{\rho(\Gamma_j)}{\rho(\Gamma_i)}$ anzunehmen, berechnet man p und vergleicht es mit einer gleichverteilten Zufallszahl $\xi \in [0, 1]$. Ist $p > \xi$, so nimmt man den Zug an, sonst verwirft man ihn.

2.1.5 Simulation von Phasengleichgewichten

Die direkte Simulation zweier koexistierender Phasen einschließlich ihrer Phasengrenze in einer Box ist heute und auch in näherer Zukunft nicht möglich. Dazu wären so große Teilchenzahlen nötig, wie man sie mit heutiger Computer-Hardware nicht simulieren kann. Daher wurden im Laufe der Zeit verschiedene Verfahren entwickelt, die die Eigenschaften beider Phasen getrennt berechnen, um daraus Phasengleichgewichte ohne Grenzfläche simulieren zu können.

Das „klassische“ Verfahren

Diesem Verfahren [12] liegt eine ähnliche Idee zu Grunde wie bei der Berechnung von Phasengleichgewichten mit Zustandsgleichungen: Bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck werden die Dichten (NpT -Ensemble) und chemischen Potentiale (Integration der Isothermen) berechnet. Anschließend versucht man, die Gibbsschen Bedingungen für die Koexistenz zweier Phasen ($p_1 = p_2$ und $\mu_1 = \mu_2$) durch Variation des Drucks und Neuberechnung der chemischen Potentiale zu erfüllen. Wenn bei der gegebenen Temperatur zwei Phasen koexistieren, dann findet man bei Reinstoffen genau ein Paar Dichten, für das beide Bedingungen erfüllt sind. Dies funktioniert bei Zustandsgleichungen sehr gut, da man Dichte und chemisches Potential schnell und numerisch genau berechnen kann und so die Dichten iterieren kann, bis die Gibbsschen Bedingungen erfüllt sind.

Für Simulationen ist das Verfahren weniger gut geeignet, da Simulationen relativ langsam und die Ergebnisse mit einem statistischen Rauschen behaftet sind. Dieses Rauschen kann Probleme bei der Konvergenz der Iteration erzeugen. Außerdem werden die Berechnungen sehr zeitaufwendig. Dennoch war dieses Verfahren lange Zeit das einzige zur Simulation von Phasengleichgewichten.

Inzwischen gibt es von Möller und Fischer [13] eine verbesserte Version dieses Ansatzes. Sie verwenden das NpT -Ensemble in Verbindung mit dem Teilchen-Einsatz-Verfahren von Widom, um für beide Phasen Isothermen in einem μ - p -Diagramm zu bestimmen. Bei niedrigen Dichten der Gasphase wird der Virialansatz verwendet, um das chemische Potential dieser Phase zu bestimmen. Der Schnittpunkt dieser Isothermen ist dann der Punkt des Phasengleichgewichts.

Das Gibbs-Ensemble

Im Jahre 1987 wurde von Panagiotopoulos eine Methode vorgestellt, die es erstmals erlaubt, ein System zweier koexistierender Phasen direkt zu simulieren. Beim GEMC-Verfahren (Gibbs-Ensemble-Monte Carlo-Verfahren) werden gleichzeitig zwei Boxen simuliert, und es wird durch den Algorithmus sichergestellt, daß das Kriterium für die Phasenkoexistenz erfüllt ist. In den Boxen werden Bereiche im Inneren jeweils einer Phase simuliert, es wird also keine Grenzfläche zwischen den

Phasen berücksichtigt. Dies ermöglicht es, Simulationen mit relativ geringen Teilchenzahlen (d. h. 100-1000 Teilchen je Box) durchzuführen. Folgende drei Arten von Zügen werden bei GEMC-Simulationen verwendet:

- Teilchenverschiebungen und -rotationen

Ein Teilchen wird um einen zufällig innerhalb vorgegebener Grenzen ausgewürfelten Vektor verschoben und die Energie der neuen Konfiguration mit der der alten verglichen. Bei nicht-sphärischen Teilchen werden außerdem noch Rotationen vorgenommen. Dieser „klassische“ Zugtyp dient dazu, das thermodynamische Gleichgewicht innerhalb der einzelnen Boxen zu erreichen.

- Volumenfluktuationen

Das Volumen einer Box wird um ein zufällig aus dem Intervall $[-\Delta V_{\max}, \Delta V_{\max}]$ ausgewähltes Volumen ΔV geändert. Das Volumen der anderen Box wird um $-\Delta V$ geändert, damit das Gesamtvolumen konstant bleibt. Bei diesem Zugtyp werden nicht nur die Konfigurationsenergien beider Zustände miteinander verglichen, es muß ebenfalls der Beitrag der Entropieänderung des idealen Gases berücksichtigt werden.

$$\Delta E = \Delta E^{\text{I}} + \Delta E^{\text{II}} - N^{\text{I}} k_{\text{B}} T \ln \frac{V_{\text{neu}}^{\text{I}}}{V_{\text{alt}}^{\text{I}}} - N^{\text{II}} k_{\text{B}} T \ln \frac{V_{\text{neu}}^{\text{II}}}{V_{\text{alt}}^{\text{II}}} \quad (2.13)$$

I,II bezeichnet die Box

Durch diesen Zug wird sichergestellt, daß in beiden Boxen der gleiche Druck herrscht.

Die im N, p, T -Ensemble zu beachtende Arbeit am äußeren System ($p\Delta V$) fällt hier weg, da die Volumenänderungen entgegengesetzt gleich sind und das Gesamtvolumen unverändert bleibt. Dies hat zur Folge, daß kein Druck vorgegeben werden kann oder muß, sondern dieser sich vielmehr automatisch auf den vorliegenden Dampfdruck einstellt. Dieser Zusammenhang resultiert daher, daß es bei Reinstoffen unter der Bedingung des Phasengleichgewichts nur einen Freiheitsgrad, hier die Temperatur, gibt.

- Teilchenaustausch zwischen den Boxen

Um auch noch die zweite Bedingung des Phasengleichgewichts, die Gleichheit der chemischen Potentiale, zu gewährleisten, werden Teilchen zwischen den Boxen ausgetauscht. Dazu wird zufällig eine Box als Quellbox ausgewählt und in dieser ein zu vertauschendes Teilchen. In der anderen Box, der Zielbox, wird ein völlig beliebiger Punkt ausgewürfelt. Nun werden für beide Boxen die Energiedifferenzen berechnet, die durch Wegnahme bzw.

Hinzufügen des Teilchens entstehen. Unter Berücksichtigung der Entropieeffekte ergibt sich folgende Gleichung für die gesamte Energiedifferenz:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E^I + \Delta E^{II} + N^I k_B T \ln \frac{N_{\text{neu}}^I}{N_{\text{alt}}^I} - N^{II} k_B T \ln \frac{N_{\text{neu}}^{II}}{N_{\text{alt}}^{II}} \quad (2.14) \\ &+ k_B T \ln \frac{V^I}{N_{\text{neu}}^I} + k_B T \ln \frac{V^{II}}{N_{\text{neu}}^{II}} \end{aligned}$$

Ein kompletter Simulationszyklus besteht aus jeweils einem Rotations- und Verschiebeversuch für jedes Teilchen in jeder Box, einer versuchten Volumenfluktuation und einer vorgegebenen Anzahl von versuchten Teilchenaustauschungen. Diese Anzahl wird so gewählt, daß im Durchschnitt in jedem MC-Zyklus etwa 1% der Teilchen von einer Box in die andere ausgetauscht wird. Dieser Wert ist ein empirischer Schätzwert, der einerseits sicherstellen soll, daß eine ausreichend schnelle Thermalisierung zwischen den Boxen stattfindet und andererseits nicht die Thermalisierung innerhalb der Boxen gestört wird.

Gibbs–Duhem-Integration

Eine weitere Simulationsmethode, mit der ein ganzes Phasendiagramm mit einer einzigen Simulation berechnet werden kann, wenn zuvor bereits ein Punkt des Phasengleichgewichts bekannt ist, wurde 1993 von Kofke [14, 15] vorgeschlagen. Bei diesem Verfahren werden 2 unabhängige (N, p, T) -Simulationen (für jede Phase eine) an dem bekannten Punkt durchgeführt. Aus diesen Simulationen kann man die Verdampfungsenthalpie ΔH und das Verdampfungsvolumen ΔV bestimmen. Diese setzt man in die Clapeyron-Gleichung

$$\frac{d \ln p}{d\beta} = -\frac{\Delta H}{\beta p \Delta V} = f(\beta, p) \quad (2.15)$$

ein und erhält über eines der üblichen Prädiktor-Verfahren (evtl. unter Berücksichtigung weiterer schon simulierter Punkte) für eine neue Temperatur einen neuen Druck. An diesem (T, p) -Punkt führt man eine neue Simulation durch und benutzt deren Ergebnisse als Korrektor für den Druck, bis die Werte für $p, \Delta H$ und ΔV konsistent mit Gleichung 2.15 und den vorangegangenen Punkten sind, dann kann die Temperatur weiter verändert werden, um den nächsten Punkt im Phasendiagramm zu erhalten.

Da keine Teilchenvertauschungen nötig sind, ist das Verfahren günstig für die Simulation von großen Molekülen und großen Dichten, bei denen Vertauschungen, wie sie im Gibbs-Ensemble nötig sind, Probleme bereiten.

Mit der Gibbs–Duhem-Methode und dem Gibbs-Ensemble-Algorithmus stehen also zwei effiziente Verfahren zur Simulation von Phasengleichgewichten zur Verfügung. Auf Grund der schon vorhandenen Erfahrung mit dem Gibbs-Ensemble und auf Grund des Problems, daß bei der Gibbs–Duhem-Integration schon ein

bekannter Punkt des Phasengleichgewichts des zu untersuchenden Modellfluids – nicht etwa ein experimenteller Meßpunkt der zu untersuchenden Substanz – vorliegen muß, wird hier die Gibbs-Ensemble-Methode verwendet.

2.1.6 MC-Simulationen und der kritische Punkt

Das Gibbs-Ensemble eignet sich nur für Simulationen, die weit genug vom kritischen Punkt entfernt durchgeführt werden. Der Grund dafür liegt in der Verwendung zweier wegen der geringen Teilchenzahl recht kleiner Boxen, die die beiden Phasen repräsentieren. Im Gibbs-Ensemble finden immer Fluktuationen der Teilchenzahl und des Volumens – also auch der mittleren Dichte der Boxen – statt. Außerdem fluktuiert die Dichte lokal innerhalb der Boxen. Bei niedrigen Temperaturen ist der Betrag und die Reichweite dieser Fluktuationen klein im Vergleich zum Unterschied der Dichten der beiden Phasen und der Länge der Boxen, so daß die eine Box ausschließlich die flüssige und die andere ausschließlich die gasförmige Phase repräsentiert. In der Nähe des kritischen Punktes werden die Fluktuationen und ihre Reichweite rasch größer, so daß die Reichweite der Fluktuationen die Boxlänge überschreitet und dann auch die Gesamtdichte der Boxen so stark fluktuiert, daß man den Boxen keine eindeutige Phase mehr zu teilen kann.

Es gibt zwar Simulationstechniken, um Ergebnisse für den kritischen Punkt zu erhalten (z.B. Simulationen im großkanonischen Ensemble in Verbindung mit der *Histogram-reweighting*-Methode), aber diese sind nicht ganz unproblematisch. Der kritische Punkt eines Systems mit kleiner Teilchenzahl liegt an einem anderen Ort (p , T und V_m) als der kritische Punkt eines makroskopischen Systems mit gleichen intermolekularen Wechselwirkungen. Um den kritischen Punkt eines solchen makroskopischen Systems zu erhalten, kann man Simulationen mit verschiedenen Teilchenzahlen durchführen und diese dann mit Skalierungsgesetzen extrapolieren. Aufgrund der dafür nötigen großen Teilchenzahlen wurden solche Untersuchungen bislang nur mit dem LJ-Fluid und nicht mit komplizierteren anisotropen Modellen durchgeführt.

Daher sollen in dieser Arbeit lediglich Skalierungsgesetze verwendet werden, um aus den simulierten Zuständen die kritischen Punkte der Modellfluide (bei gegebener Systemgröße) abzuschätzen. Die Skalierungsgesetze gelten strenggenommen nur in der Nähe des kritischen Punktes. Da in diesem Bereich keine Daten mit dem Gibbs-Ensemble produziert werden können, werden für diese Abschätzung die weiter weg vom kritischen Punkt liegenden Punkte verwendet.

Die Skalierungsgesetze wurden historisch gesehen empirisch aus experimentellen Ergebnissen abgeleitet. Inzwischen wurden sie durch Simulationen mit dem Ising-Modell und durch theoretische Arbeiten mittels Renormalisierungstheorie bestätigt.

Gesetz des geradlinigen Durchmessers

Das Gesetz des geradlinigen Durchmessers besagt, daß die Mittelwerte der Dichten ρ_l der flüssigen und ρ_g der gasförmigen Phase im Gleichgewicht eine lineare Funktion der Temperatur T sind.

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{2} = mT + T_0 \quad (2.16)$$

T_0 und m sind substanzabhängige Konstanten. Das Gesetz gilt strenggenommen nur für das Ising- und das Gittergasmodell und nicht für reale Fluide, da bei diesen keine Teilchen-/Loch-Symmetrie vorhanden ist. Für letztere stellt es dennoch eine gute Näherung dar.

Skalierungsgesetz der Dichte

Für die Skalierung der Dichtedifferenz zwischen beiden Phasen als Funktion der Temperaturabweichung vom kritischen Punkt gilt

$$\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_c} = c \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^\beta \quad (2.17)$$

Der experimentell gefundene Wert für β beträgt etwa 0,326, der aus klassischen Zustandsgleichungen hergeleitete 0,5; c ist die kritische Amplitude.

2.1.7 Periodische Randbedingungen und Minimum-Image-Convention

Bei Computersimulationen verwendet man eine endliche, im Vergleich zu realen Systemen sehr kleine Anzahl N an Teilchen, die in einer (meist kubischen) Box untergebracht werden. Dabei wird N durch die Leistungsfähigkeit des verwendeten Computers begrenzt und liegt meist in der Größenordnung von 10^2 bis 10^3 , in Ausnahmefällen bis 10^4 Teilchen. Um Oberflächeneffekte zu eliminieren, umgibt man die Simulationsbox mit unendlich vielen identischen Boxen. Man erhält also ein Gitter, bei dem die Simulationsbox die Elementarzelle darstellt. Daher stammt der Name „periodische Randbedingungen“.

Will man nun den Abstand eines Teilchens i zu einem Teilchen j berechnen, so hat man die Wahl sich auf das Teilchen j oder eines seiner unendlich vielen Bilder j', j'', \dots zu beziehen. Die *Minimum-Image-Convention* besagt nun, genau dieses Teilchen oder Bild (und nur dieses eine) zu nehmen, welches den geringsten Abstand zu dem Teilchen i hat. Würde man dies nicht tun, so erhielte man Fehler durch die nun auftretende Periodizität des Fluids. Aus dem gleichen Grund beschränkt man sich bei der Rechnung darauf, die intermolekularen Wechselwirkungen nur bis zu einem Abstand, welcher maximal der halben Boxlänge entspricht, zu berechnen. Außerdem würde sonst der Rechenzeitgewinn,

den man durch die kleine Teilchenzahl erhält, verlorengehen. Dies bezeichnet man als Potential-Cutoff.

2.2 Quantenmechanik

In diesem Abschnitt soll zuerst dargestellt werden, wie man mit Hilfe der Quantenmechanik prinzipiell molekulare Wechselwirkungen berechnen kann. Anschließend werden verschiedene quantenmechanische Verfahren diskutiert, unter denen man in der Praxis wählen muß, um einen möglichst guten Kompromiß aus Qualität der Ergebnisse und Rechneranforderungen zu erhalten.

2.2.1 Die Schrödingergleichung

Die Basis der Quantenmechanik ist die Schrödingergleichung [16], die die physikalischen Zusammenhänge in einem Atom oder Molekül beschreibt. Sie liefert als Lösung einen Satz von Eigenfunktionen Ψ_i , deren Quadrat jeweils der ortsabhängigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den Orbitalen entspricht. Die zugehörigen Energieeigenwerte E_i geben die Energie des jeweiligen Orbitals an.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.18)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i < k} \frac{-z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right)$$

Dabei ist $\hbar = h/2\pi$ (h : Plancksches Wirkungsquantum), m_e die Elektronenmasse, e die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätszahl im Vakuum, z_k sind die Ladungszahlen der Kerne k , r_{ik} die Abstände zwischen Elektron i und Kern k und r_{ij} die Abstände zwischen zwei Elektronen i und j .

Der hier angegebene Hamiltonoperator \hat{H} beinhaltet bereits die Born–Oppenheimer-Näherung, bei der die Bewegung der Kerne von der Bewegung der Elektronen abgetrennt wird. Dies ist vernünftig, da die Protonenmasse etwa das 2000fache der Elektronenmasse beträgt. Außerdem ist die gegenseitige Kernabstoßung absepariert. Um nun die Lösung (Geometrie und Energie) für ein Molekül zu finden, muß man die Gesamtenergie des Grundzustandes in Abhängigkeit von der Kerngeometrie berechnen und sie minimieren. Will man Paarpotentiale berechnen, so gibt man verschiedene Anordnungen vor und berechnet die zugehörigen Energien.

Die Schrödingergleichung ist allerdings nur für wasserstoffähnliche Atome, d.h. Einelektronensysteme, exakt lösbar. Bei Mehrelektronenatomen gelingt die Separation der Elektronenkoordinaten aufgrund der gegenseitigen Wechselwirkung ($1/r_{ij}$ -Terme) nicht mehr. Daher werden numerische Näherungsverfahren

verwendet. Man unterscheidet *Ab-initio*-Verfahren und semiempirische Verfahren. Um Paarpotentiale zu berechnen, liefern nur *Ab-initio*-Verfahren, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen, eine ausreichende Genauigkeit.

2.2.2 Zwei Lösungsansätze: Supermolekülansatz und intermolekulare Störungstheorie

Es gibt zwei verschiedene Ansätze, um mit Hilfe der Schrödingergleichung die Wechselwirkungsenergie zwischen Molekülen zu berechnen. Da beide Methoden Vor- und Nachteile haben, sollen sie hier kurz diskutiert werden, um aufzuzeigen, welche Elemente beider Methoden in dieser Arbeit verwendet werden.

Supermolekülansatz

Bei diesem Ansatz werden die wechselwirkenden Teilchen, z.B. zwei Stickstoffmoleküle, in einer bestimmten Konfiguration (Abstand und Winkel) angeordnet. Diese Anordnung wird als „Supermolekül“ bezeichnet, da es aus mehreren Molekülen besteht. Für das Supermolekül wird dann die Schrödingergleichung mit einem Näherungsverfahren gelöst und man erhält die Gesamtenergie des Systems. Berechnet man ebenfalls die Energien der einzelnen Teilchen, so kann man durch Differenzbildung die Wechselwirkungsenergie berechnen.

Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt in der einfachen Anwendung, da die Rechnungen mit quantenmechanischer Standardsoftware durchgeführt werden können. Der Benutzer braucht sich also nicht mit der Programmierung und Analyse der quantenmechanischen Verfahren zu befassen, sondern er muß sich lediglich mit den Eigenschaften und Grenzen der Verfahren auskennen (s. folgendes Kapitel). Außerdem kann im Rahmen des Supermolekülansatzes das Coupled-Cluster-Verfahren verwendet werden, das einen sehr hohen Anteil der Korrelation erfassen kann und daher recht genaue Ergebnisse auch für intermolekulare Wechselwirkungen ermöglicht.

Intermolekulare Störungstheorie

Bei der nach ihren Begründern Rayleigh–Schrödinger-Störungstheorie genannten Theorie geht man von den Grundzustandswellenfunktionen der einzelnen Moleküle aus (diese wiederum werden mit einem der im folgenden Kapitel beschriebenen Verfahren gewonnen). Anschließend führt man die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen des einen Moleküls mit der Ladungsverteilung des anderen als Störoperator ein. Betreibt man nun klassische Störungstheorie, d. h. man berücksichtigt die Antisymmetrieanforderung an die Wellenfunktion nicht explizit, so erhält man eine Reihe von Termen, die man nach ihrer physikalischen Bedeutung, der den Termen zugrunde liegenden Ordnung der Störungstheorie und der Anzahl der beteiligten Teilchen einordnen kann:

Intermolekulare Wechselwirkungen

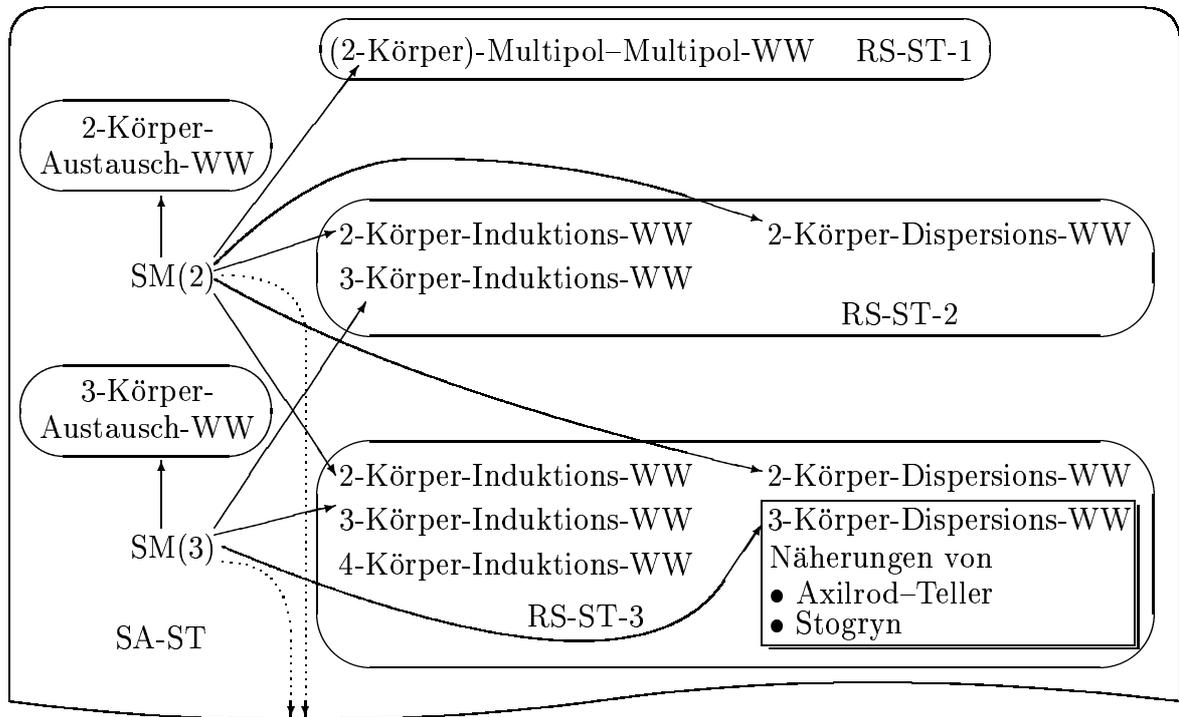


Abbildung 2.1: Klassifikation der verschiedenen Formen von intermolekularen Wechselwirkungen. WW: Wechselwirkung, RS-ST- n : Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie n -ter Ordnung, SA-ST: Symmetrieadaptierte Störungstheorie, SM(n): Supermolekulansatz mit n Molekülen.

1. Ordnung: Liefert die klassischen Multipol-Multipol-Wechselwirkungen (reine 2-Körper-Wechselwirkung).
2. Ordnung: Liefert Beiträge zur klassischen 2- und 3-Körper-Induktions-Wechselwirkung und zur 2-Körper-Dispersions-Wechselwirkung.
3. Ordnung: Liefert weitere Beiträge zur 2- und 3-Körper-Induktions-Wechselwirkung und zur 2-Körper-Dispersions-Wechselwirkung. Außerdem erscheinen Beiträge zur 4-Körper-Induktions- und 3-Körper-Dispersions-Wechselwirkung.

Die Multipol-Multipol-Wechselwirkungen werden also schon in erster Ordnung exakt wiedergegeben, während selbst die 2-Körper-Induktions-Wechselwirkung, obwohl sie ein klassischer Beitrag ist, mit Störungstheorie endlicher Ordnung nicht exakt wiedergegeben werden kann. Der Grund dafür liegt darin, daß die Induktionsbeiträge praktisch „in Stufen“ eingeführt werden: In 2. Ordnung wird ein Multipol berücksichtigt, der auf einem 2. polarisierbaren Teilchen einen

Multipol erzeugt, der wiederum mit einem permanenten Multipol (auf dem 1. oder einem 3. Teilchen) wechselwirkt. In der 3. Ordnung wird dann ein Multipol berücksichtigt, der auf einem 2. polarisierbaren Teilchen einen Multipol erzeugt, der einen weiteren induzierten Multipol erzeugt (auf dem 1. (a) oder einem 3. Teilchen (b)), der wiederum mit einem permanenten Multipol (auf dem 2. oder einem 3. Teilchen im Fall (a) oder auf dem 1. oder einem 4. Teilchen im Fall (b)) wechselwirkt. Man kann die Ordnung der Wechselwirkung auf diese Art immer weiter erhöhen, ohne das exakte Ergebnis zu erreichen. In der Praxis liegt jedoch schon das Ergebnis der Störungstheorie 2. Ordnung recht nahe am Grenzwert hoher Ordnung für die 2-Körper-Induktions- und Dispersions-Wechselwirkungen. Dennoch stellt diese Eigenschaft der Störungstheorie einen Nachteil gegenüber dem Supermolekülansatz in Verbindung mit der Coupled-Cluster-Methode dar, die Induktions- und Dispersionsbeiträge auch in höherer Ordnung erfaßt.

Der große Vorteil der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie gegenüber dem Supermolekülansatz ist jedoch, daß man nicht einzelne Energiepunkte auf der Potentialhyperfläche erhält, sondern analytische Ausdrücke, die von molekularen Parametern und der Geometrie der Anordnung abhängen. Diese Ausdrücke werden erst im Kapitel 2.3 (Molekülmodelle) wieder aufgegriffen, da neben dem Problem, diese molekularen Parameter zu berechnen, noch ein ganz wesentlicher Nachteil besteht: Da es sich bei der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie um eine klassische Störungstheorie handelt, wird die Einhaltung des Pauli-Prinzips bei Annäherung der Teilchen nicht gewahrt; dadurch tauchen auch keine Beiträge zur Austauschwechselwirkung auf. Die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie beschreibt also nur das Grenzverhalten für große Abstände richtig, bei kleinen Abständen der Teilchen ist sie unbrauchbar.

Dieses Problem wird mit der sogenannten „symmetrieadaptierten Störungstheorie“ (SAST oder engl. SAPT) angegangen, bei der die Antisymmetrie der gestörten Wellenfunktionen und damit die Einhaltung des Pauliprinzips sichergestellt wird. Dies führt einerseits dazu, daß auch die Austauschwechselwirkung richtig erfaßt wird, andererseits aber auch dazu, daß es nicht mehr möglich ist, allgemeine Formeln anzugeben, die alle berücksichtigten physikalischen Effekte für beliebige Moleküle beschreiben. Da bei solchen Rechnungen immer wieder ein „Eingreifen von Hand“ nötig ist, gibt es auch keine Standardsoftware, die solche Rechnungen durchführen kann.

Abb. 2.1 faßt noch einmal die verschiedenen Beiträge zum intermolekularen Potential in den niedrigsten Ordnungen zusammen. Rechts sieht man die Rayleigh-Schrödinger-Beiträge in verschiedenen Ordnungen. Für die 3-Körper-Dispersions-Wechselwirkungen gibt es Näherungen von Axilrod und Teller sowie von Stogryn. Diese werden im Rahmen der Molekülmodelle ausführlich beschrieben. Die Austauschwechselwirkungen, die von der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie nicht erfaßt werden, sind ebenfalls dargestellt. Es wird gezeigt, welche Beiträge in Rechnungen nach dem Supermolekülansatz mit 2 oder 3 Teilchen erhalten werden. Dabei deuten die gestrichelten Pfeile an, daß diese Rech-

nungen noch Beiträge höherer Ordnungen einschließen, die weggelassen wurden. Prinzipiell können alle Effekte mit der symmetrieadaptierten Störungstheorie erhalten werden; dies wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch nicht eingezeichnet.

Aus den genannten Gründen werden die 2-Körper-Potentiale in dieser Arbeit nach dem Supermolekül-Ansatz berechnet und zur Anpassung von Molekülmodellen benutzt, die der intermolekularen Störungstheorie entlehnt wurden und das richtige Grenzverhalten zeigen. Bei den 3-Körper-Potentialen wird die Austauschwechselwirkung vernachlässigt und die Dispersions- und Induktions-Wechselwirkungen werden mit Potentialen beschrieben, die auf der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie basieren. Deren Beschreibung erfolgt im Kapitel Molekülmodelle (Kap. 2.3), nach der Diskussion der zur Berechnung der 2-Körper-Energien verwendeten Verfahren.

2.2.3 Entwicklung der Wellenfunktion in Basissätze

Bei den üblichen *Ab-initio*-Verfahren werden die Eigenfunktionen Ψ durch Linearkombinationen aus Funktionen ϕ eines vorgegebenen Basissatzes angenähert:

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j \quad (2.19)$$

Diese Basisfunktionen ϕ_i können prinzipiell beliebig gewählt werden, d.h. sie müssen keine Ähnlichkeit mit den realen Wellenfunktionen haben, solange sie physikalisch sinnvoll sind (also z.B. stetig und normierbar sind und für große Beträge von r gegen Null gehen). Aus praktischen Gründen verwendet man meist nur zwei verschiedene Typen von Basisfunktionen:

1. Gaußfunktionen (GTOs, Gaussian Type Orbitals). Diese lassen sich mathematisch relativ leicht behandeln und ermöglichen so eine schnelle numerische Bearbeitung. GTOs werden auch vom Programmpaket Gaussian verwendet, welches für die quantenmechanischen Rechnungen in dieser Arbeit verwendet wurde.
2. wasserstoffähnliche Orbitale (STOs, Slater Type Orbitals). Diese Orbitale haben größere Ähnlichkeit mit den Lösungen der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom, daher reichen kleinere Basissätze aus, um gute Lösungen zu erhalten. Allerdings sind sie mathematisch wesentlich schwieriger zu behandeln als GTOs.

Inzwischen hat sich die Verwendung von GTOs allgemein durchgesetzt, da sie bei gleichem Rechenaufwand meist bessere Ergebnisse liefern.

Der einfachste Ansatz zur Beschreibung der Eigenfunktionen besteht darin, so viele Basisfunktionen wie besetzte Orbitale zu verwenden. Mit vollständigen Basen ist es dagegen möglich, Linearkombinationen zu finden, die die angesetzte

X	Basissatz
2	cc-pVDZ
3	cc-pVTZ
4	cc-pVQZ
5	cc-pV5Z
6	cc-pV6Z

Tabelle 2.1: Hauptquantenzahl X und Namen der correlation-consistent Basissätze

Schrödingergleichung exakt erfüllen. In der Praxis muß man einen Mittelweg finden, die Basissätze also so wählen, daß man mit vertretbarem Aufwand möglichst gute Ergebnisse erzielt. Die durch die endliche Basissatzgröße entstehenden Fehler nennt man Basissatzfehler. Die Diskussion dieser Fehler und möglicher Verfahren zu ihrer Reduktion erfolgt nach der Diskussion der Verfahren zur Lösung der Schrödingergleichung (Kapitel 2.2.5).

Bei Aufgabenstellungen, die große Ansprüche an den Basissatz stellen, haben sich die *Correlation-consistent*-Basissätze von Dunning und Woon [17] bewährt. Der Vorteil dieser Basissatzserie liegt darin, daß zusätzlich zu den im Grundzustand besetzten Orbitalen weitere Orbitale in Gruppen so hinzugefügt werden, daß die Orbitale einer Gruppe eine Verbesserung der Energie in der gleichen Größenordnung bewirken. Diese Entwicklung der natürlichen Orbitale nennt man *Generalentwicklung* (engl.: principal expansion). Der Basissatz eines bestimmten Atoms ist dann durch die *Kardinalzahl* X charakterisiert, die angibt, daß alle Orbitale bis zur Hauptquantenzahl $n_{\max} = X$ im Basissatz enthalten sind. Dies wirkt sich zum einen günstig auf das Verhältnis zwischen Rechenzeit und Genauigkeit aus, zum anderen ermöglicht es, basierend auf Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen, zu einer vollständigen Basis zu extrapolieren. Dies bewirkt eine weitere Verbesserung der Genauigkeit (s. Kap. 2.2.5).

Diese Basissätze werden nach der Hauptquantenzahl X benannt (s. Tab. 2.1). Außerdem können sie auch mit diffusen Funktionen, das sind Funktionen, die für die Beschreibung der Elektronendichte bei großen Kernabständen optimiert wurden, versehen (augmented) werden und erhalten dann das Präfix *aug-*.

2.2.4 Methoden zur Lösung der Schrödingergleichung

Die Hartree–Fock-self-consistent-Field-Näherung (HF-SCF)

Das am weitesten verbreitete *Ab-initio*-Verfahren ist das Hartree–Fock-Verfahren [16, 18, 19]. Die Vorgehensweise bei diesem Verfahren soll hier nur kurz umrissen werden: Man ersetzt den Hamiltonoperator aus Gl. 2.18 durch den sogenannten Fock-Operator. Dieser ist im Gegensatz zum Hamiltonoperator ein Einteilchenoperator, da die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nun nicht mehr als Wechselwirkung von Ladungspunkten, sondern als Wechselwirkung eines Elektrons mit der gemittelten Ladungswolke aller anderen aufgefaßt wird. Die Tatsache, daß der Fock-Operator ein Einteilchenoperator ist, reduziert

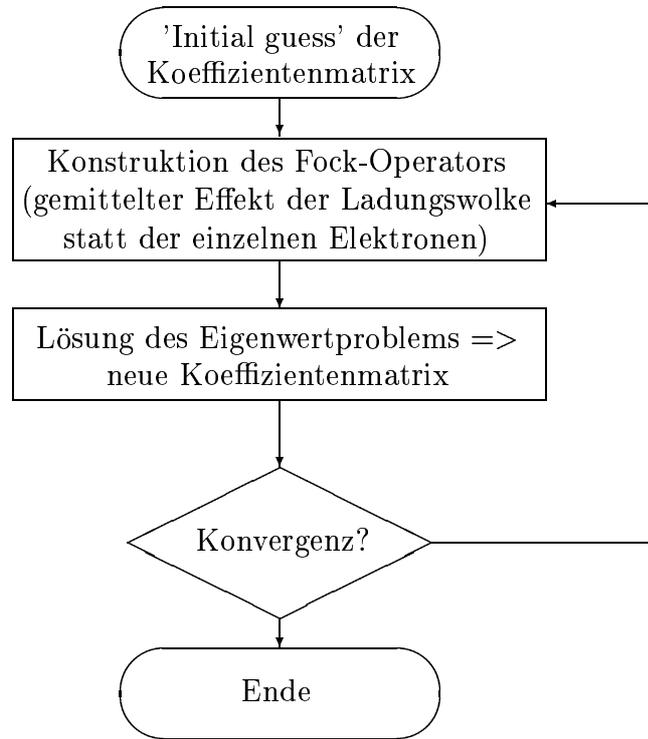


Abbildung 2.2: Flußdiagramm des Hartree-Fock-self-consistent-field-Verfahrens.

die Lösung der Schrödingergleichung für einen gegebenen Fock-Operator auf das Lösen eines linearen Gleichungssystems. Nun ist der Fock-Operator aber von den Koeffizienten der Wellenfunktionen aller anderen Elektronen abhängig, so daß jetzt ein neuer Fock-Operator gebildet werden muß und das dadurch neu entstandene Gleichungssystem wieder gelöst werden muß. Dieses Verfahren wird so lange iterativ weitergeführt, bis die Lösung sich nicht mehr signifikant ändert.

Obiger Absatz gilt für den Fall, daß man die Roothaan-Entwicklung [20] in Basisfunktionen durchführt. Es wurden auch Rechnungen an Atomen durchgeführt, bei denen die Orbitale durch numerische Integration gewonnen wurden; allerdings existiert noch kein derartiges Verfahren, das auf Moleküle angewendet wurde ([18], S. 136).

Abb. 2.2 zeigt noch einmal den schematischen Ablauf des HF-Verfahrens für Moleküle.

Elektronenkorrelation

Da Elektronen auch Teilcheneigenschaften haben und sich gegenseitig abstoßen (Coulomb-Wechselwirkung), versuchen sie, einander auszuweichen. Dieser Effekt, den man als Elektronenkorrelation bezeichnet, wird von HF-SCF-Rechnungen nicht erfaßt, da die Elektron–Elektron-Wechselwirkung hier ja nur gemittelt Eingang findet. Die Elektronenkorrelation ist der Grund dafür, daß man auch mit kompletten Basissätzen mit einer HF-SCF-Rechnung niemals die exakte Lösung der Schrödingergleichung erhält. Anschaulich kann man sich vorstellen, das ein Elektron, das einem anderen zu nahe kommt, aufgrund der elektrostatischen Abstoßung in ein unbesetztes Orbital ausweicht. Diese Vorstellung führt direkt zur einfachsten Post-SCF-Methode.

Configuration Interaction (CI)

Bei der kompletten Konfigurationswechselwirkung (full-CI oder FCI) wird jedes Elektron in jedes freie Orbital angeregt und so jeweils eine neue Konfiguration erzeugt. Dies wird für alle Elektronen unabhängig voneinander getan. Die neue (FCI-)Wellenfunktion ist nun eine Linearkombination aller möglichen Konfigurationen. Dazu werden alle Konfigurationen mit einem Koeffizienten gewichtet und diese Koeffizienten variiert, um die Energie zu minimieren. Das Ergebnis dieses Verfahrens ist die exakte Lösung der angesetzten (d.h. nicht-relativistischen, Born–Oppenheimer genäherten) Schrödingergleichung, wenn der Basissatz komplett ist. FCI ist also *size consistent* (größenkonsistent) und *variational*. Ersteres bedeutet, daß die Energie zweier identischer Teilchen in großem Abstand gleich der doppelten Energie eines Teilchens ist (was nicht bei jedem Verfahren der Fall ist, s. u.) und *variational* bedeutet, daß das Ergebnis (die Energie) immer größer oder gleich der exakten Lösung ist.

Der Nachteil des Verfahrens liegt in der exponentiell mit der Systemgröße anwachsenden Rechenzeit und Speicherbedarf. Daher gibt es verschieden Ansätze, gute Näherungen für die exakte Lösung zu berechnen:

Der naheliegendste Ansatz ist, einfach nicht alle Anregungen, sondern z.B. nur doppelte Anregungen zu verwenden (CID-Methode, configuration interaction with doubles), da die doppelt angeregten Determinanten den größten Beitrag zur Korrelationsenergie liefern. Dieser Ansatz ist immer noch *variational*, aber nicht *size-consistent*. Dies ist natürlich fatal und macht die CID-Methode völlig ungeeignet für die Berechnung von Reaktionsenergien oder intermolekularen Wechselwirkungen. Das gleiche gilt auch für aufwendigere CI-Methoden, z.B. CISD (configuration interaction with singles and doubles), CISDT, CISDTQ, ...

Störungstheorie nach Møller–Plesset

Da der Fock-Operator eine Vereinfachung gegenüber dem Hamiltonoperator darstellt, bei der die direkte Elektron–Elektron-Wechselwirkung vernachlässigt wird, kann die HF-SCF-Wellenfunktion, wie bereits erwähnt, keine Korrelation enthalten. Bei der Møller–Plesset-Störungstheorie sieht man die HF-SCF-Wellenfunktion als 0. Näherung der „wahren“ Wellenfunktion an und führt einen Störoperator ein, der explizit den Einfluß der Elektron–Elektron-Wechselwirkung enthält. Man kann nun die Störungstheorie in unterschiedlicher Ordnung ausrechnen (MP n = Møller–Plesset-Störungstheorie n ter Ordnung). MP-Störungstheorie wird meist in 2. oder 4. Ordnung angewandt, dabei berücksichtigt MP2 1fach und 2fach angeregte Determinanten, und MP4 (auch MP4(SDTQ) genannt) 1fach bis 4fach angeregte Determinanten. Da die Tripel davon den kleinsten Beitrag zur Korrelationsenergie liefern, aber ihre Berechnung zeitaufwendig ist, gibt es auch ein MP4(SDQ)-Verfahren, welches die Tripel vernachlässigt.

MP-Störungstheorie liefert oft sehr gute Ergebnisse, man kann jedoch nicht sicher sein, daß die Entwicklung immer konvergiert. Vor allem MP2-Rechnungen überschätzen den Einfluß der Korrelation oft stark. Dies ist möglich, da Møller–Plesset-Störungstheorie zwar *size-consistent* aber nicht *variational* ist. Im allgemeinen kann man sagen, daß MP-Störungstheorie gute Ergebnisse liefert, wenn die zugrundeliegende 1-Determinanten-HF-SCF-Wellenfunktion eine gute 0. Näherung der Wellenfunktion darstellt. Bei angeregten Zuständen oder Geometrien fern der Gleichgewichtsgeometrie ist dies oft nicht der Fall. Dann ist es sinnvoller, eine MCSCF-(Multi Configuration SCF oder MRSCF = Multi Reference SCF)-Rechnung durchzuführen, für die auch ein MR-Störungstheorie-Formalismus existiert.

Coupled-Cluster-Verfahren

Beim Coupled-Cluster-Ansatz wird, ähnlich wie beim CI-Verfahren, eine Wellenfunktion mit Elektronenkorrelation als Linearkombination der Grundzustands-HF-Slaterdeterminante mit angeregten Slaterdeterminanten berechnet. Das CC-Verfahren ist jedoch *size-consistent* – aber nicht *variational* – und liefert ein deutlich besseres Verhältnis der Qualität der Ergebnisse zur Rechenzeit als CI-Verfahren, wenn nicht alle Konfigurationen berücksichtigt werden sollen. Basis der Coupled-Cluster-Theorie ist folgende Gleichung:

$$\begin{aligned}\Psi &= e^{\hat{T}} \Phi_0 & (2.20) \\ e^{\hat{T}} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \\ \hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n\end{aligned}$$

Der Cluster-Operator \hat{T} überführt die HF-Wellenfunktion Φ_0 in die exakte Wellenfunktion Ψ . Dabei ist \hat{T}_1 ein Operator, der aus der Grundzustandswellenfunk-

tion alle möglichen einfach angeregten Determinanten erzeugt, \hat{T}_2 erzeugt alle 2-fach angeregten Determinanten usw. bis \hat{T}_n , wobei n die Zahl der Elektronen im System ist. Dabei treten Koeffizienten, sogenannte Amplituden auf. Eine Coupled-Cluster-Rechnung, z.B. CCD (Coupled-Cluster with double excitations) wird nun folgendermaßen durchgeführt: Man multipliziert die Schrödingergleichung jeweils einmal mit jeder 2-fach angeregten Determinante und erhält daraus nach einigen Umformungen ein nichtlineares Gleichungssystem, das außer den Amplituden nur bekannte Ausdrücke enthält. Da man genauso viele Gleichungen wie Amplituden hat, kann man dieses Gleichungssystem iterativ lösen. Kennt man die Amplituden, kennt man auch die Wellenfunktion und die Energieeigenwerte des Systems. Beim CCD-Verfahren werden genauso viele Koeffizienten wie beim CID-Verfahren berechnet, daher liegt der Rechenzeitbedarf in einer ähnlichen Größenordnung. Die Exponentialfunktion bewirkt jedoch, daß auch 4-fach-, 6-fach- usw. Anregungen berücksichtigt werden (aufgrund der Condon-Slater-Regeln läßt sich zeigen, daß der Rechenaufwand dennoch endlich ist, da Matrixelemente zwischen \hat{H} und bestimmten Slater-Determinanten 0 ist). Die Amplituden dieser Anregungen werden durch Multiplikation der 2fach-Amplituden gewonnen. Dies ist natürlich nur eine Näherung, aber eine recht genaue. Die 4fach-Anregungen, das sind die wichtigsten nach den 2fach-Anregungen, werden daher im CCD-Verfahren gut genähert, und das bei einem Bruchteil des Aufwandes im Vergleich zu CISDTQ-Rechnungen.

Eine weitere Steigerung der Genauigkeit läßt sich durch Hinzunahme der 1-fach-Anregungen (CCSD) oder 3fach-Anregungen (CCSDT) erreichen. Bei CCSDT-Rechnungen ist der Rechenzeitbedarf jedoch schon so groß, daß dieses Verfahren nur bei sehr kleinen Molekülen angewendet werden kann. Das CCSD(T)-Verfahren bietet einen Kompromiß zwischen CCSD und CCSDT, indem eine CCSD-Rechnung durchgeführt wird und anschließend der Einfluß der Tripel näherungsweise (störungstheoretisch) berechnet wird.

Wenn die 1-Determinaten-HF-SCF-Wellenfunktion nur eine mäßig gute Näherung der Grundzustandswellenfunktion darstellt, sind CC-Rechnungen den MP-Rechnungen deutlich überlegen. Wenn diese Funktion sehr schlecht ist, ergeben aber auch CC-Rechnungen keine guten Ergebnisse.

Skalierung der Methoden

Wenn man die Rechenzeitanforderungen verschiedener Verfahren vergleicht, ist das Skalierungsverhalten die entscheidende Größe. Es gibt an, wie die Rechenzeit mit der Systemgröße (Zahl der Elektronen und Zahl der Basisfunktionen) M steigt (Tab. 2.2).

Verfahren	Skalierung
MP2	M^5
MP3	M^6
MP4	M^7
CCSD	M^6
CCSD(T)	M^7
CCSDT	M^8

Tabelle 2.2: Skalierung der Rechenzeit mit der Systemgröße für verschiedene quantenmechanische Verfahren.

2.2.5 Basissatzfehler

Der Basissatzfehler, also die Differenz zwischen der (theoretischen) Lösung der Schrödingergleichung mit einer bestimmten Methode in einer vollständigen Basis und der Lösung in der tatsächlich verwendeten Basis, setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen:

1. Der *basis set superposition error* (BSSE): Die Energie eines Systems erniedrigt sich, wenn es um zusätzliche Basisfunktionen erweitert wird. Genau das ist aber der Fall, wenn man die Energie eines Atoms mit der eines Dimers mit dem doppelten Basissatz vergleicht (Supermolekülansatz, s. Kap. 2.2.2 und Kap. 2.2.6). Daher wird die Wechselwirkungsenergie nach diesem Ansatz immer niedriger als die wahre Bindungsenergie sein. Die Größe dieses Effekts ist abhängig von der Größe des verwendeten Basissatzes und kann sehr stark variieren. Sie kann wenige Prozent der Wechselwirkungsenergie betragen, sie kann aber auch in der gleichen Größenordnung wie diese liegen (bei zu kleinen Basissätzen).
2. Die schlechte Beschreibung des „electron–electron-Cusps“: Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung herrscht eine besondere Abstoßung vor, wenn sich Elektronen sehr nahe kommen (Elektronenkorrelation). Dies führt zu einer „Spitze“ in der Wellenfunktion. Da sich eine solche Spitze nur schlecht in GTOs entwickeln läßt, konvergiert die Korrelationsenergie nur sehr langsam mit zunehmender Basissatzgröße.
3. Ungenaue Beschreibung der Hartree–Fock-Wellenfunktion.
4. Schlechte Beschreibung der Elektronendichte bei großen Kernabständen.

Es gibt aber Verfahren, mit denen diese Fehler (zumindest teilweise) reduziert werden können:

Der verbleibenden BSS-Fehler kann mit der *Counterpoise-Correction* (*cpc*) nach Boys und Bernardi [21] korrigiert werden. Bei dieser Korrektur berechnet man anstelle der Energie eines einzelnen Atoms die Energie eines Atoms mit einem weiteren Basissatz im Abstand r . Ein solcher Basissatz, der keinen Kern und keine Elektronen enthält, wird im Programmpaket *Gaussian* „Geisteratom“ genannt. Natürlich funktioniert die Korrektur für Moleküle in beliebigen räumlichen Anordnungen genauso wie für Atome.

Da bekannt ist, daß die Entwicklung des Elektronencusps in der Wellenfunktion mit der Kardinalzahl X der *correlation consistent*-Basissätze in der Form X^{-3} konvergiert (für die Korrelationsenergie bei Helium kann man dies beweisen, für andere Stoffe wurde die Gültigkeit der Konvergenz empirisch bestätigt), läßt sich eine Extrapolation der Energien auf die vollständige Basis durchführen, wenn *Correlation-consistent*-Basissätze verwendet werden und die schlechte Beschreibung des Elektronencusps den Hauptbeitrag zum Basissatzfehler liefert.

$$E_{\text{corr}}(X) = E_{\text{corr}}(\infty) + cX^{-3} \quad (2.21)$$

Man muß also Rechnungen mit zwei verschiedenen großen Basissätzen der Kardinalzahlen n und m durchführen und kann dann die beiden Unbekannten E_{corr} und c aus dem linearen Gleichungssystem bestimmen:

$$E_{\text{corr}}(\infty) = E_{\text{corr}}(m) + (E_{\text{corr}}(m) - E_{\text{corr}}(n)) \frac{n^3}{m^3 - n^3} \quad (2.22)$$

Das ergibt im speziellen Fall für $n = 2$ und $m = 3$

$$E_{\text{corr}}(\infty) = E_{\text{corr}}(3) + \frac{8}{19} (E_{\text{corr}}(3) - E_{\text{corr}}(2)) \quad (2.23)$$

Im allgemeinen läßt sich so eine deutliche Steigerung der Genauigkeit erzielen [22].

Diese Erkenntnis hat sich erst in jüngster Zeit in der Literatur durchgesetzt. Bis vor wenigen Jahren konkurrierten noch verschiedene empirische Extrapolationsverfahren, von denen ein exponentielles 3-Punkte-Verfahren weit verbreitet war; dies war auch früher zur Berechnung der Edelgaspotentiale benutzt worden [9].

Die HF-SCF-Wellenfunktion ist bei korrelierten Rechnungen mit sehr großen Basissätzen meist ohnehin gesättigt, so daß der Basissatzfehler in der HF-Rechnung dann nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Normalerweise sind Basissätze so optimiert, daß sie eine gute Beschreibung der Wellenfunktion in Kernnähe erlauben, da dies für eine genaue Berechnung der Gesamtenergie wichtig ist. Wenn man die Wellenfunktion bei größeren Kernabständen verbessern will, was z.B. für die Berechnung von Multipolmomenten

oder Dispersionswechselwirkungen wichtig ist, kann man diffuse Funktionen verwenden.

Die Fehler der einzelnen Verfahren und die Basissatzfehler können sich in unterschiedlicher Richtung auf das Ergebnis auswirken. Es ist daher möglich, zufällig auch mit mäßigem Aufwand gute Ergebnisse zu erhalten, indem sich diese Fehler ganz oder teilweise aufheben. Man sollte also immer analysieren, ob evtl. gute Ergebnisse durch solche Aufhebungen von Fehlern zustande kommen oder man sich wirklich dem Limit der exakten Lösung nähert.

2.2.6 Berechnung des Paarpotentials

Um die Bindungsenergie oder allgemeiner die Wechselwirkungsenergie zweier Teilchen in der Anordnung \mathbf{r} zu berechnen, kann man zuerst die Energie eines einzelnen Teilchens und die des Dimers mit beiden Teilchen in der Anordnung \mathbf{r} berechnen (Supermolekülansatz, Kap. 2.2.2). Dann erhält man die Wechselwirkungsenergie

$$\begin{aligned} E(\mathbf{r}) &= E(\text{beide Teilchen in Anordnung } \mathbf{r}) \\ &- 2E(\text{einzelnes Teilchen (mit einem Geisterteilchen in Anordnung } \mathbf{r})) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Bei diesen Rechnungen sollte man das im vorigen Kapitel über den BSS-Fehler Gesagte beachten, d.h. man sollte beide Rechnungen mit dem identischen Basissatz durchführen.

Man muß nun mehrere solcher *Single-Point*-Energien berechnen und daran eine analytische Funktion anpassen, die die berechneten Punkte wiedergibt und das richtige Grenzverhalten zeigt (s. Kap. 2.3).

Will man Dreikörperpotentiale mit dem Supermolekülansatz berechnen, so müssen ebenfalls alle Rechnungen im selben Basissatz durchgeführt werden. Die entsprechenden Gleichungen lauten:

$$\begin{aligned} E_3(\mathbf{r}) &= E(3 \text{ Teilchen in Anordnung } \mathbf{r}) \\ &- 3E(\text{Paarbindung mit einem Geisterteilchen in Anordnung } \mathbf{r}) \\ &- 3E(\text{einzelnes Teilchen mit zwei Geisterteilchen in Anordnung } \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Bei all diesen Rechnungen muß die Symmetrie der Anordnung beachtet werden: Wenn die Anordnung der Teilchen nicht symmetrisch ist (s. Abb. 2.3), dann sind die Energien für ein Teilchen (oder eine Bindung) mit Geisterteilchen nicht identisch und beide Energien müssen berechnet werden. Bei zwei linearen Molekülen liegt genau dann eine Symmetrie vor, bei der nur eine Rechnung mit Geisteratomen durchgeführt werden muß, wenn die Winkel α und β zwischen beiden Molekülen und der Verbindungsachse der Molekülzentren gleich sind.

2.3 Molekülmodelle

Da es nicht möglich ist, die Schrödingergleichung für zwei interagierende Moleküle analytisch zu lösen, muß man sich mit vereinfachten Modellen zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkung behelfen. In der Literatur wird eine ganze Reihe von Potentialmodellen beschrieben. Die einzelnen Modelle unterscheiden sich stark hinsichtlich Aufwand und Qualität. Einige wichtige Eigenschaften von Potentialmodellen sind:

- theoretische Eigenschaften
 - *Grenzverhalten für große und kleine Abstände.* Es läßt sich mittels symmetrieadaptierter Störungstheorie zeigen, daß bei kleinen Abständen die Austauschwechselwirkung dominiert, eine exponentiell abfallende Abstoßung. Bei großen Abständen überwiegt die Dispersionswechselwirkung, deren Hauptbeitrag mit r^{-6} abfällt (dieses Ergebnis erhält man sowohl mit symmetrieadaptierter Störungstheorie als auch mit Rayleigh–Schrödinger Störungstheorie). Ist das erste von Null verschiedene Multipolmoment eines Teilchens ein Dipol (Quadrupol, ...), so verläuft das Wechselwirkungspotential im Grenzfall großer Abstände proportional zu r^{-3} (r^{-5} , ...) und ist anisotrop.
 - *Beschreibung der (unbekannten) „Form“ des Moleküls.* Das Potentialmodell sollte flexibel genug sein, sich allen experimentell oder quantenmechanisch erhältlichen Informationen zur Struktur anpassen zu können, auch wenn es nicht möglich ist, experimentell die exakte Struktur eines Moleküls zu erhalten.
- Eigenschaften bei Anwendung
 - Das Potential sollte alle experimentell meßbaren, direkt vom Potential abhängigen Größen innerhalb der experimentellen Fehler beschreiben

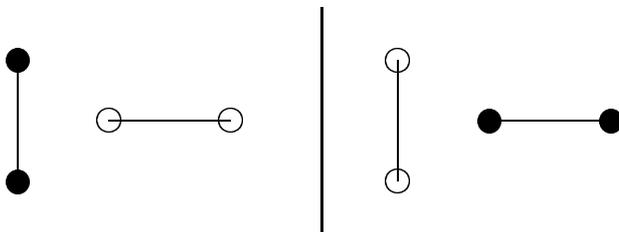


Abbildung 2.3: Relevanz der Symmetrie für die *cpc*-Korrektur am Beispiel zweier Stickstoffmoleküle: Ausgefüllte Kreise stellen Atome dar, nichtgefüllte Kreise Geisteratome. Man sieht, daß beide Anordnungen unterschiedlich sind, obwohl sie identisch wären, wenn alle Atome real wären.

können. Solche Größen sind z.B. Viskositäts- und Wärmeleitfähigkeitsdaten, Strukturfaktoren und thermodynamische Daten wie 2. Virialkoeffizienten, pVT -Daten oder Phasengleichgewichte.

Ein ideales Potential sollte alle diese Anforderungen erfüllen und dabei noch möglichst einfach sein. Es ist noch anzumerken, daß einige der genannten Eigenschaften reine 2-Körper-Eigenschaften sind und für andere auch Mehr-Körper-Effekte berücksichtigt werden müssen. Bis jetzt gibt es weder für Stickstoff noch für Kohlenmonoxid ein Potential, daß alle genannten Forderungen erfüllt.

2.3.1 2-Körper-Potentiale

Die folgende Liste zeigt eine Übersicht über die am häufigsten verwendeten Modelle für 2-Körper-Potentiale mit den dazugehörigen Formeln und den wichtigsten Vor- und Nachteilen.

- isotrope Potentiale

Lennard-Jones(LJ)-Potential:

$$E_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.26)$$

ϵ : Tiefe des Potentialtopfes, σ : Durchmesser der Teilchen

Das LJ-Potential ist ein sehr einfaches, historisch lange bekanntes und daher sehr genau untersuchtes und beliebtes Potential. Es zeigt aber das falsche Grenzverhalten bei kleinen Abständen und zu wenig Flexibilität für die genaue Beschreibung realer Stoffe.

Morse- r^{-6} -Potential:

$$E_{\text{M6}} = D_e \left\{ \left(1 - e^{-\alpha(r-r_m)} \right)^2 - 1 \right\} + D(r) \frac{c_6}{r^6} \quad (2.27)$$

D_e : Tiefe des Potentialtopfes, α : Parameter für die Breite des Potentialtopfes, r_m : Gleichgewichtsabstand, c_6 : Parameter für die Dispersionswechselwirkung, $D(r)$: Dämpfungfunktion

Dieses Potential zeigt das richtige Grenzverhalten bei kleinen und großen Abständen sowie eine hohe Flexibilität. Reicht diese nicht aus, um vorhandene Daten zu reproduzieren, so kann die Reihenentwicklung für große Abstände fortgeführt werden ($c_8/r^8 + c_{10}/r^{10} + \dots$) oder die Dämpfungsfunktion variiert werden, um die Flexibilität im Bereich des Minimums zu verbessern. Ein weiterer Vorteil dieses Potentials gegenüber ähnlichen aus Exponential- und Hyperbeltermen bestehenden Potentialen besteht darin, daß die vorkommenden Parameter anschauliche Bedeutungen haben. Dies vereinfacht das Finden von sinnvollen Startparametern für eine numerische Anpassung dieser sehr.

- LJ-Potential mit Punktmultipol

Das einfachste anisotrope Stickstoffpotential erhält man, wenn man das isotrope LJ-Potential mit einem Punktquadrupol versieht.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{QQ}} &= \frac{3Q^3}{4r^5} (1 - 5 \cos^2(\alpha) - 5 \cos^2(\beta) + 17 \cos^2(\alpha) \cos^2(\beta)) & (2.28) \\
 &+ 2 \sin^2(\alpha) \sin^2(\beta) \cos^2(\phi) - 16 \sin(\alpha) \sin(\beta) \cos(\alpha) \cos(\beta) \cos(\phi) \\
 E &= E_{\text{QQ}} + E_{\text{LJ}}
 \end{aligned}$$

Q ist dabei das Quadrupolmoment, die Winkel α , β und ϕ werden in Anhang A definiert.

Eine allgemeine Formel zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen beliebigen Multipolen in Tensorschreibweise findet sich im Anhang (Gl. C.19).

- Site–Site-Potentiale mit isotropen Site–Site-Wechselwirkungen

Bei den Site–Site-Potentialen setzt man ein Molekül aus mehreren Wechselwirkungszentren zusammen, den sogenannten Sites. Diese Sites werden meist an den Atomen im Molekül lokalisiert, dies ist aber nicht zwingend notwendig. Man kann z.B. noch zusätzliche Sites einführen, um die Genauigkeit des Modells zu verbessern oder Gruppen von Atomen zu einer Site zusammenfassen, um das Potential zu vereinfachen. Für die einzelnen Sites werden isotrope Potentiale verwendet, deren Wechselwirkung nur vom Abstand der Sites abhängt. Die Wechselwirkung zweier Moleküle ist dann gleich der Summe der Site–Site-Wechselwirkungen E_{ij} :

$$E_{\text{SS}} = \sum_i \sum_j E_{ij} \quad (2.29)$$

Vorteile des Site–Site-Potentials sind die gute Beschreibung der Form der Moleküle und die einfache und effiziente numerische Auswertung des Potentials, wenn die gesamten Daten in kartesischen Koordinaten vorliegen. Natürlich ist die Aufteilung eines Moleküls in lokale Wechselwirkungszentren nur eine Näherung, daher kann man im allgemeinen nicht alle Merkmale eines Potentials mit dem Site–Site-Modell exakt abbilden.

- Site–Site-Potentiale mit Multipolen oder Partiaalladungen

Um bei einem Site–Site-Modell die richtige Wiedergabe der elektrostatischen Wechselwirkung zu erreichen, kann man es mit Multipolen (s.o.) oder Partiaalladungen q_i versehen. Die Qualität beider Ansätze ist etwa gleich. Wenn man allerdings ohnehin mit Sites arbeitet, ist es numerisch effizienter, die Sites mit Partiaalladungen zu versehen, als Multipole zu benutzen.

$$E_{\text{CC}} = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.30)$$

Bei der Einführung von Multipolen oder Partialladungen muß das Grenzverhalten der Coulomb-Wechselwirkungen bei kleinen Abständen beachtet werden. Wenn diese das Potentialverhalten stören können, muß eine Dämpfungsfunktion verwendet werden, um ein physikalisches Verhalten sicherzustellen.

- Entwicklung des Potentials in Kugelflächenfunktionen (engl. *spherical harmonics*)

Prinzipiell kann man jedes Potential mit beliebiger Genauigkeit in Kugelflächenfunktionen entwickeln. In der Praxis ist es jedoch oft so, daß die Reihe bei kleinen Abständen nur langsam konvergiert. D.h. man hat eine schlechte Wiedergabe der Form der Moleküle, wenn man die Entwicklung früh abbricht oder man muß einen immensen Aufwand treiben, wenn man die Form der Moleküle gut beschreiben will. Grundlagen für die Anwendung von Kugelflächenfunktionen im Hinblick auf Wechselwirkungspotentiale finden sich im Anhang D.

- Site–Site-Potentiale mit anisotropen Wechselwirkungszentren

Man kann die Vorteile des Site–Site-Modells, also vor allem die gute Beschreibung von Molekülen bei kleinen Abständen mit denen der Entwicklung des Potentials in Kugelflächenfunktionen kombinieren, indem man das Potential an mehreren Zentren in Kugelflächenfunktionen entwickelt. Dies führt zu einer rascheren Konvergenz der Entwicklung. Der Nachteil dieses Ansatzes ist, das man so auch die numerischen Nachteile beider Verfahren kombiniert.

- Sonstige Potentiale

Es gibt noch weitere Modelle (z.B. Kihara-Core-Modell oder Gaussian-Overlap-Modell), die aber nur wenig verwendet werden.

2.3.2 3-Körper-Potentiale

- 3-Körper-Induktions-Wechselwirkung.

Die (3-Körper-)Induktions-Wechselwirkungen werden bei Stickstoff und Kohlenmonoxid oft vernachlässigt, da ihr Beitrag relativ klein und ihre Berechnung aufwendig ist. Dies ist möglich, da das Dipolmoment von CO sehr klein ist und die Quadrupolwechselwirkungen sich rasch mit dem Abstand abschwächen. Das ist ein grundsätzlicher Unterschied zu stark dipolaren Stoffen, wie z.B. FCKW und ähnlichen Kältemitteln. Bei solchen Stoffen ist es aufgrund der langreichweitigen Korrelationen nötig, Vielkörperwechselwirkungen iterativ zu berechnen und die Cutoff-Fehler mit der Reaktionsfeld-Methode oder der Ewald-Summation zu korrigieren [23].

In dieser Arbeit soll der Einfluß von 2- und 3-Körper-Induktions-Wechselwirkungen untersucht werden, um den Fehler abzuschätzen, den man bei ihrer Vernachlässigung macht. Es gibt verschiedene Wege, Terme für die Induktionswechselwirkungen zu erhalten. Betreibt man Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie, erhält man Beiträge, die die Induktionswechselwirkung beschreiben. Ein anderer Weg, der anschaulicher ist, geht über die klassische Physik: Man stellt für n Teilchen n Gleichungen auf, die an jedem Molekülzentrum das elektrische Feld, das von allen permanenten und induzierten Multipolen erzeugt wird, berechnen und berechnet daraus das induzierte Dipolmoment des Moleküls. Die Lösungen dieses Gleichungssystems sind dann die induzierten Multipole, aus denen man die Wechselwirkungsenergie berechnen kann. Da das Gleichungssystem jedoch nicht linear ist, ist eine direkte Lösung nicht möglich. Man kann es entweder iterativ lösen (s. [23]) oder mit einem Störungsansatz. Dieser Ansatz ist anschaulicher, da man Beiträge mit unterschiedlicher physikalischer Bedeutung erhält, genau die gleichen wie bei der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie (Kap. 2.2.2).

Im Anhang C wird, ausgehend von den Ergebnissen der Störungstheorie, der 1. Beitrag für die 2- und 3-Körper-Induktions-Wechselwirkungs-Energie für Quadrupole und polarisierbare Teilchen hergeleitet. Diese Herleitung ist nicht als strenge mathematische Ableitung zu sehen, sondern beruht auf anschaulichen Argumenten. Da die 2-Körper-Induktions-Wechselwirkungen verschiedener Ordnungen im Paarpotential, berechnet mittels Supermolekülansatz in Kombination mit dem CCSD(T)-Verfahren, bereits enthalten sind, werden diese nur benutzt, um den Einfluß der 2-Körper-Induktions-Wechselwirkung im Vergleich zu anderen Wechselwirkungen abzuschätzen.

- 3-Körper-Dispersions-Wechselwirkung

Die Dispersionswechselwirkung ist ein rein quantenmechanischer Effekt, sie kann daher nicht klassisch hergeleitet werden. Die Ergebnisse für 3-Körper-Dispersions-Wechselwirkungen bei anisotropen Molekülen finden sich z.B. bei Lucas [24] (allgemeiner Fall in Kugelflächenfunktionen) und bei Ameling et. al. [25] (für wechselwirkende Dipole). Beide Ergebnisse sind sehr aufwendig, vor allem was die zu erwartende Rechenzeit bei der Anwendung in Computersimulationen betrifft. Aus diesem Grund werden hier 2 Näherungsverfahren untersucht, um den Einfluß von 3-Körper-Dispersionswechselwirkungen in vertretbarer Zeit untersuchen zu können.

- Axilrod-Teller-Potential

Axilrod und Teller [26] leiteten schon 1943 ein Potential für 3-Körper-Dispersions-Wechselwirkungen isotroper Teilchen her. Daher hat sich das Axilrod-Teller-(kurz AT-)Potential als wichtigster 3-Körper-Bei-

trag für Edelgase durchgesetzt.

$$\begin{aligned}
 u_{\text{AT}} &= C_9 \frac{1 + 3 \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 \cos \gamma_3}{r_{12}^3 r_{13}^3 r_{23}^3} \quad (2.31) \\
 &= C_9 \left(1 + \frac{3 (r_{12}^2 + r_{13}^2 - r_{23}^2)(r_{13}^2 + r_{23}^2 - r_{12}^2)(r_{23}^2 + r_{12}^2 - r_{13}^2)}{8 r_{12}^2 r_{13}^2 r_{23}^2} \right) \cdot \\
 &\quad \frac{1}{r_{12}^3 r_{13}^3 r_{23}^3}
 \end{aligned}$$

Die γ_i sind die Winkel und die r_{ij} die Seiten eines Dreiecks, das von den 3 Teilchen gebildet wird. C_9 ist eine Konstante, die von der Polarisierbarkeit α und der Ionisierungsenergie I abhängt, $C_9 \approx I\alpha^3$. Um C_9 genau zu berechnen, muß man auch angeregte Zustände des Teilchens kennen. Theoretisch kann man diese Energien quantenmechanisch berechnen und dann die Axilrod–Teller-Konstante berechnen. Hier wurde darauf verzichtet und stattdessen auf experimentelle Literaturwerte zurückgegriffen. $C_9 = 8,78 \times 10^{-18} \text{J}\text{\AA}^9$ für Stickstoff (Mittelwert aus $8,773 \times 10^{-18} \text{J}\text{\AA}^9$ nach Margoliash et. al. [27] und $8,796 \times 10^{-18} \text{J}\text{\AA}^9$ nach McDowell et. al. [28]) und $1,068 \times 10^{-17} \text{J}\text{\AA}^9$ für Kohlenmonoxid [28] (1\AA (Ångström) = 10^{-10}m).

– Stogryn-Potential

Eine weitere Gleichung für 3-Körper-Dispersions-Wechselwirkungen ist 1969 von Stogryn [29] entwickelt worden. Er nahm eine isotrope Verteilung der Anregungsenergien (wie Axilrod und Teller) aber anisotrope Polarisierbarkeiten bei der störungstheoretischen Behandlung des Problems an und erhielt folgendes Ergebnis:

$$U_{\text{DDD}} = \frac{C_9}{3\bar{\alpha}_\alpha \bar{\alpha}_\beta \bar{\alpha}_\gamma} (\boldsymbol{\alpha}_\alpha \cdot \mathbf{T}_{\alpha\beta} \cdot \boldsymbol{\alpha}_\beta) \bullet (\mathbf{T}_{\beta\gamma} \cdot \boldsymbol{\alpha}_\gamma \cdot \mathbf{T}_{\gamma\alpha}) \quad (2.32)$$

Die Konstante C_9 ist die gleiche wie beim Axilrod–Teller-Potential. Die Bedeutung der übrigen Symbole wird im Anhang C.2 beschrieben. Üblicherweise sind alle Konstanten, die spezifisch für das Einheitensystem (z.B. SI) sind, schon in dieser Konstante enthalten und die \mathbf{T} -Tensoren sind dann definiert als $\mathbf{T}^{(l)} = \nabla^l(1/r)$ und nicht als $\mathbf{T}^{(l)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla^l(1/r)$, wie in Gl. C.16 im Anhang C.2.

Es bleibt anzumerken, daß sowohl das „exakte“ 3-Körper-Dispersions-Potential als auch das Stogryn-Potential nach Mittelung über alle Winkel das AT-Potential ergeben.

Kapitel 3

Datenverarbeitungstechnischer Teil

3.1 Implementierung der Potentiale

3.1.1 Cutoff-Korrekturen der langreichweitigen Potentiale

Aufgrund der endlichen Größe der Simulationsbox und dem daraus resultierenden Abschneiden des Wechselwirkungspotentials in endlichem Abstand entsteht ein gewisser Fehler in der Energieberechnung. Dieser Fehler wird durch eine Cutoff-Korrektur in guter Näherung korrigiert. Bei bekannter Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ läßt sich die klassische 2-Körper-Energie für langreichweitige Potentiale eines isotropen Fluids exakt berechnen.

$$E_{\text{pot}} = \frac{4\pi N^2}{2V} \int_0^\infty u(r)g(r)r^2 dr \quad (3.1)$$

Leider läßt sich die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ nur in besonders einfachen Fällen berechnen (in solchen Fällen ist dann praktisch die gesamte Thermodynamik bereits gelöst und Simulationen sind überflüssig). Es ist aber bekannt, daß die Paarkorrelationsfunktion für große Werte von r gegen 1 geht. Daher ersetzt man bei Simulationen Gl. 3.1 durch die Summe der explizit bis zum Cutoff-Radius r_{co} berechneten Paarwechselwirkungen und einen Korrekturterm für größere Radien, bei dem man $g(r) = 1$ setzt. Man erhält:

$$E_{\text{pot}} \approx \sum_{i=0}^N \sum_{j=i+1}^N u_{ij} + \frac{4\pi N^2}{2V} \int_{r_{\text{co}}}^\infty u(r)r^2 dr \quad (3.2)$$

Bei anisotropen Fluiden aus linearen Molekülen gilt entsprechend unter der Annahme $g(\alpha, \beta, \phi, r) = 1$

$$E_{\text{pot}} = \frac{N^2}{4V} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} u(r, \alpha, \beta, \phi) g(r, \alpha, \beta, \phi) \times r^2 \sin \alpha \sin \beta \, d\phi \, d\beta \, d\alpha \, dr \quad (3.3)$$

$$E_{\text{pot}} \approx \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N u_{ij} + \frac{N^2}{4V} \int_{r_{\text{co}}}^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} u(r, \alpha, \beta, \phi) r^2 \sin \alpha \sin \beta \, d\phi \, d\beta \, d\alpha \, dr \quad (3.4)$$

Diese Annahmen funktionieren gut für kurzreichweitige Potentiale, z.B. bei dem bekannten LJ-Potential oder beim hier verwendeten Morse-6-Potential. Bei letzterem kann der Beitrag des Morse-Potentials bei Cutoff-Radien, wie sie in der Praxis vorkommen, völlig vernachlässigt werden. Die Cutoff-Korrektur für den Dispersionanteil beträgt:

$$E_{\text{co}} = \sum_i \frac{4}{3} \pi \frac{N^2}{V} \frac{c_{6,i}}{r_{\text{co}}^3} \quad (3.5)$$

Die Summe läuft dabei über alle Sites des Moleküls. Beim Kohlenmonoxidmodell, das anisotrope Sites besitzt, wird nur der isotrope Beitrag zu c_6 berücksichtigt, da alle anderen Beiträge durch die Annahme, die Orientierung der Teilchen außerhalb des Cutoff-Radius sei gleichverteilt, wegfallen.

Bei wechselwirkenden Multipolen ist der Ansatz allerdings unbrauchbar: schon bei der Dipol–Dipol-(DD-) oder Quadrupol–Quadrupol-(QQ-) Wechselwirkung miteln sich die anziehenden und abstoßenden Orientierungen heraus; die nach obigem Ansatz berechnete Cutoff-Korrektur ist also 0, unabhängig von Cutoff-Radius.

Die DD-Wechselwirkung ist inzwischen gut untersucht und man weiß, daß dieses Ergebnis nicht der Realität entspricht: Bei Dipolen liegen sehr langreichweitige Orientierungskorrelationen vor, die zusammen mit dem nur sehr langsam abklingenden radiusabhängigen Teil der DD-Wechselwirkung bewirken, daß sich ein ganz beträchtlicher Cutoff-Korrekturbeitrag ergibt. Daher werden im allgemeinen andere Methoden, vor allem die Reaktionsfeldmethode [30] und die Ewald–Kornfeld-Summation [31, 32] zur Berechnung der Cutoff-Korrektur benutzt.

Das Verhalten der Cutoff-Energie bei einem Fluid aus Quadrupolen ist bisher weit weniger untersucht worden. Prinzipiell kann sowohl die recht rechenzeit-aufwendige Ewald–Kornfeld-Summation als auch die Reaktionsfeldmethode nach umfangreichen Anpassungen verwendet werden. In den vorhandenen Arbeiten zu Quadrupol-Fluiden wurde die Möglichkeit eines Cutoff-Energiebeitrags entweder ignoriert [33] oder als vernachlässigbar bezeichnet [34, 35], was mit dem Verschwinden des QQ-Beitrags nach der Mittelung über die Orientierungen begründet wird (ohne zu berücksichtigen, daß das gleiche Ergebnis bei Dipolen

$r_{\text{co}}/\text{\AA}$	\bar{N}	$E_{\text{M6}}/10^{-19}\text{J}$	$E_{\text{QQ}}/10^{-19}\text{J}$	$E_{\text{co, M6}}/10^{-19}\text{J}$	$E_{\text{ges}}/10^{-19}\text{J}$
5	0,4	-4,613	-0,2027	-0,2690	-5,085
10	2,4	-6,189	-0,1958	-0,0336	-6,418
15	7,5	-6,230	-0,1960	-0,0010	-6,436
20	17	-6,236	-0,1957	-0,0042	-6,436
25	34	-6,238	-0,1957	-0,0022	-6,436
30	58	-6,239	-0,1957	-0,0012	-6,436
35	91	-6,239	-0,1957	-0,0008	-6,436
40	136	-6,240	-0,1957	-0,0005	-6,436

Tabelle 3.1: Abhängigkeit der verschiedenen 2-Körper-Energiebeiträge von der Systemgröße. $T = 110$ K, $p = 12$ bar, $N = 1000$ Teilchen, $V = (100 \text{ \AA})^3$. r_{co} ist der Cutoff-Radius, bis zu dem Wechselwirkungen explizit berücksichtigt wurden, \bar{N} ist die mittlere Anzahl von Teilchen, die sich innerhalb des Cutoff-Radius befinden, E_{M6} der Energiebeitrag des Morse-6-Potentials, E_{QQ} der der Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung, $E_{\text{co, M6}}$ ist die Cutoff-Korrektur für das Morse-6-Potentials (Gl. 3.5) und $E_{\text{ges}} = E_{\text{M6}} + E_{\text{QQ}} + E_{\text{co, M6}}$. Der maximale Potential-Cutoff-Radius beträgt 40 \AA .

ebenfalls erhalten wird, aber eine unbrauchbare Näherung darstellt). Steinebrunner *et al.* [36] berichten von nicht näher spezifizierten Tests, die zeigen, daß eine Korrektur mittels Ewald-Summation nicht nötig ist. Daher soll hier versucht werden, empirische Aussagen über die Konvergenz der QQ-Konfigurationsenergie in Abhängigkeit der Systemgröße zu gewinnen.

$r_{\text{co}}/\text{\AA}$	\bar{N}	$E_{\text{M6}}/10^{-18}\text{J}$	$E_{\text{QQ}}/10^{-18}\text{J}$	$E_{\text{co, M6}}/10^{-18}\text{J}$	$E_{\text{ges}}/10^{-18}\text{J}$
2,5	0	0	0	-1,7220	-1,722
5	2,5	-3,171	-0,09238	-0,2153	-3,478
7,5	7,6	-4,112	-0,09566	-0,0638	-4,271
10	18	-4,245	-0,09529	-0,0269	-4,367
12,5	34	-4,270	-0,09550	-0,0138	-4,379
15	58	-4,277	-0,09555	-0,0080	-4,381
17,5	92	-4,280	-0,09549	-0,0050	-4,381
20	136	-4,282	-0,09549	-0,0034	-4,381
22,5	192	-4,283	-0,09546	-0,0024	-4,381
25	263	-4,284	-0,09545	-0,0017	-4,381

Tabelle 3.2: Abhängigkeit der verschiedenen 2-Körper-Energiebeiträge von der Systemgröße. $T = 110$ K, $p = 7$ bar, $N = 1000$ Teilchen, $V = (50 \text{ \AA})^3$. Die verwendeten Symbole werden in Tab. 3.1 erklärt.

Die Tabellen 3.1, 3.2, 3.3 und 3.4 zeigen die Verteilung der 2-Körper-Energie auf die verschiedenen explizit berücksichtigten Energiebeiträge bei 110 K und vier verschiedenen Dichten (die 2-Körper-Austausch-, -Induktions-, und -Disper-

$r_{\text{co}}/\text{\AA}$	\bar{N}	$E_{\text{M6}}/10^{-18}\text{J}$	$E_{\text{QQ}}/10^{-18}\text{J}$	$E_{\text{co, M6}}/10^{-18}\text{J}$	$E_{\text{ges}}/10^{-18}\text{J}$
2	0	0	0	-6,5691	-6,569
4	1,4	-1,612	-0,0734	-0,8211	-2,506
6	6,6	-6,348	-0,1584	-0,2433	-6,750
8	17	-7,007	-0,1595	-0,0103	-7,269
10	32	-7,153	-0,1584	-0,0526	-7,364
12	57	-7,196	-0,1583	-0,0304	-7,385
14	90	-7,212	-0,1585	-0,0192	-7,389
16	134	-7,219	-0,1585	-0,0128	-7,390
18	191	-7,223	-0,1585	-0,0090	-7,390
20	262	-7,225	-0,1585	-0,0066	-7,391

Tabelle 3.3: Abhängigkeit der verschiedenen 2-Körper-Energiebeiträge von der Systemgröße. $T = 110\text{ K}$, $p = 223\text{ bar}$, $N = 1000$ Teilchen, $V = (40\text{ \AA})^3$. Die verwendeten Symbole werden in Tab. 3.1 erklärt.

$r_{\text{co}}/\text{\AA}$	\bar{N}	$E_{\text{M6}}/10^{-17}\text{J}$	$E_{\text{QQ}}/10^{-17}\text{J}$	$E_{\text{co, M6}}/10^{-17}\text{J}$	$E_{\text{ges}}/10^{-17}\text{J}$
1,5	0	0	0	-3,6909	-3,691
3	0,55	0,855	0,02533	-0,4614	0,4187
4,5	6,7	3,812	-0,05228	-0,1367	3,623
6	17	3,382	-0,05228	-0,0577	3,272
7,5	31	3,230	-0,05207	-0,0295	3,149
9	57	3,186	-0,05208	-0,0171	3,117
10,5	88	3,171	-0,05191	-0,0108	3,108
12	134	3,165	-0,05198	-0,0072	3,105
13,5	190	3,162	-0,05194	-0,0051	3,105
15	262	3,160	-0,05196	-0,0037	3,104

Tabelle 3.4: Abhängigkeit der verschiedenen 2-Körper-Energiebeiträge von der Systemgröße. $T = 110\text{ K}$, $p = 8600\text{ bar}$, $N = 1000$ Teilchen, $V = (30\text{ \AA})^3$. Die verwendeten Symbole werden in Tab. 3.1 erklärt.

$r_{\text{co}}/\text{\AA}$	\bar{N}	$E_{\text{M6}}/10^{-17}\text{J}$	$E_{\text{QQ}}/10^{-17}\text{J}$	$E_{\text{co, M6}}/10^{-17}\text{J}$	$E_{\text{ges}}/10^{-17}\text{J}$
1,5	0	0	0	-3,6909	-3,690
3	0,49	0,634	0,02622	-0,4614	0,199
4,5	6,7	3,302	-0,05887	-0,1367	3,106
6	17	2,883	-0,05707	-0,0577	2,768
7,5	31	2,732	-0,05646	-0,0295	2,647
9	57	2,687	-0,05655	-0,0171	2,613
10,5	88	2,673	-0,05621	-0,0108	2,606
12	134	2,666	-0,05625	-0,0072	2,603
13,5	190	2,663	-0,05620	-0,0051	2,602
15	262	2,662	-0,05621	-0,0037	2,602

Tabelle 3.5: Abhängigkeit der verschiedenen 2-Körper-Energiebeiträge von der Systemgröße. $T = 55\text{ K}$, $p = 12\text{ bar}$, $N = 1000$ Teilchen, $V = (30\text{ \AA})^3$. Die verwendeten Symbole werden in Tab. 3.1 erklärt.

sionswechselwirkungen sind implizit im Morse-6-Potential enthalten). Man erkennt gut, daß die QQ-Energie schon bei recht kleinen Cutoff-Radien nahe an den Grenzwert für große Systeme heranreicht und dann mit kleiner Amplitude um diesen herum oszilliert. Damit konvergiert die QQ-Energie deutlich schneller als die Energie des Morse-6-Potentials. Bei allen untersuchten Dichten liegt der Fehler der QQ-Cutoff-Energie schon bei Cutoff-Radien von 5–6 Å bei etwa 0,1% der Gesamtenergie.

In Tabelle 3.5 sind die Werte für die höchste Dichte bei einer kleineren Temperatur zu finden. Obwohl man bei niedrigeren Temperaturen eine weiterreichende Korrelation erwartet, unterscheidet sich das Ergebnis bei 55K kaum von dem bei einer höheren Temperatur.

Man kann also davon ausgehen, daß man bei den üblicherweise in Simulationen verwendeten Systemgrößen (20–30 Å Boxlänge) problemlos auf Cutoff-Korrekturen für die Quadrupol–Quadrupol-Wechselwirkung verzichten kann.

3-Körper-Potentiale

Für das Axilrod–Teller-Potential wurde eine angenäherte Cutoff-Korrektur verwendet [9].

$$\begin{aligned}
 U_{3,\text{co}} &= 6f \frac{4}{3} \pi^2 \frac{N^3}{V^2} C_9 \frac{1}{r_{\text{co}}^3} \\
 f &= 0,21
 \end{aligned}
 \tag{3.6}$$

Die gleiche Formel kann auch für das Stogryn-Potential verwendet werden, denn dieses ergibt nach Mittelung über alle Winkel das Axilrod–Teller-Potential. In Verbindung mit der Annahme, die Orientierungskorrelationsfunktion sei eins, erhält man obige Formel.

Für die 3-Körper-Induktions-Wechselwirkungen wurden die Cutoff-Korrekturen vernachlässigt, da aufgrund des geringen Beitrages dieser Potentiale der Aufwand nicht gerechtfertigt schien.

3.1.2 Druckberechnung und Virial

In einer Gibbs-Ensemble-Simulation wird kein Druck vorgegeben, da sich dieser bei Reinstoffen von selbst einstellt, wenn der einzige Freiheitsgrad in Form der Temperatur vorgegeben ist. Dieser Druck, der dem Gleichgewichtsdampfdruck des simulierten Modellfluids entspricht, kann mit Hilfe des Virialansatzes berechnet werden:

$$p = p_{\text{id}} + p_{\text{ex}} = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V} + \frac{W}{3V} \quad (3.7)$$

$$W = \sum_{i=0}^N \sum_{j=i+1}^N w_{ij} \quad (3.8)$$

$$w(r) = -\mathbf{r} \cdot \nabla u(r) \quad (3.9)$$

Bei winkelabhängigen Potentialen ist die Ableitung bei konstanten Winkeln zu berechnen. Bei Site-Site-Potentialen kann das Virial über die Summe der Beiträge zwischen den einzelnen Sites berechnet werden. Dabei ist im Unterschied zur Energie jedoch zu berücksichtigen, daß $\nabla u(r)$ ein Vektor ist. Daher dürfen nur die Beiträge entlang \mathbf{r}_{ij} berücksichtigt werden, nicht die intramolekularen Kräfte

$$w(r_{ij}) = \sum_{kl} w_{kl} \frac{\mathbf{r}_{kl} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (3.10)$$

k und l bezeichnen die Sites innerhalb der Moleküle i und j .

Für das Morse-6-Potential (Gl. 5.1) ergibt sich folgender Ausdruck für das Virial:

$$w_{kl}(r) = -r \left(2\alpha_{kl} D_{e_{kl}} \{1 - e^{-\alpha_{kl}(r-r_{m_{kl}})}\} e^{-\alpha_{kl}(r-r_{m_{kl}})} \right) \quad (3.11)$$

$$+ 2f_{kl}^{\text{d}} \frac{(1-r_g)}{r_{kl}^{\text{d}} r_{m_{kl}}} e^{-f_{kl}^{\text{d}}(1-r_g)^2} \frac{C_{6_{kl}}}{r^6} - e^{-f_{kl}^{\text{d}}(1-r_g)^2} 6 \frac{C_{6_{kl}}}{r^7} \quad (3.12)$$

$$+ e^{-r} \frac{q_k q_l}{4\pi \epsilon_0 r_{kl}} + (1 - e^{-r}) \frac{q_k q_l}{4\pi \epsilon_0 r_{kl}^2} \quad (3.13)$$

Diese Gleichung gilt sowohl für das Stickstoff- als auch das Kohlenmonoxid-Potential für die Wechselwirkung zwischen zwei Sites. Bei Kohlenmonoxid werden die Potentialparameter vorher entsprechend der Anordnung der Moleküle mittels Kugelflächenfunktionen berechnet. Die 3-Körper-Viriale (w) unterscheiden sich

aufgrund ihrer Struktur nur durch einen Faktor von den 3-Körper-Potentialen (E)

$$w_{\text{AT}} = 9E_{\text{AT}} \quad (3.14)$$

$$w_{\text{Stogryn}} = 9E_{\text{Stogryn}} \quad (3.15)$$

$$w_{\text{ind},\mu\alpha\mu} = 6E_{\text{ind},\mu\alpha\mu} \quad (3.16)$$

$$w_{\text{ind},\mu\alpha\Theta} = 7E_{\text{ind},\mu\alpha\Theta} \quad (3.17)$$

$$w_{\text{ind},\Theta\alpha\Theta} = 8E_{\text{ind},\Theta\alpha\Theta} \quad (3.18)$$

3.2 Das Programm gibbs

Das Programm `gibbs` ist ein Programm zur Durchführung von Monte Carlo-Simulationen von ein- oder mehratomigen Reinstoffen im Gibbs-Ensemble. Zuerst soll der grundlegende Aufbau des Programms mit allen Funktionen dargestellt werden, anschließend werden die wichtigsten Funktionen und dort angewendete Besonderheiten detaillierter beschrieben.

3.2.1 Aufbau

Das Programm `gibbs` ist in der Programmiersprache C geschrieben. Abb. 3.1 zeigt alle verwendeten Funktionen und die gegenseitigen Aufrufe. Die Funktionen sind entsprechend ihrem Zweck auf verschiedene Dateien verteilt, was den Überblick und die Wartungsfreundlichkeit des Programms verbessert. Will man zum Beispiel für einen Stoff ein völlig anderes Potential verwenden (z. B. ein *Ab-initio*-Potential statt des LJ-Potentials), so müssen lediglich Funktionen in der Datei `Energien.c` geändert werden.

Um trotz unterschiedlicher Programmversionen für verschiedene Plattformen und unterschiedlicher Potentiale nur ein Programm warten zu müssen, wird von der Möglichkeit der bedingten Compilierung Gebrauch gemacht. Dazu wird zu Beginn ein `#define` mit der Rechnerarchitektur besetzt und der Compiler durch `#ifdef`-Anweisungen dazu veranlaßt, den jeweils richtigen Code zu compilieren.

3.2.2 Plattformspezifische Implementierung der Minimum-Image-Convention

Die Ausführung der Minimum Image Convention (Kap. 2.1.7) benötigt bei MC-Programmen einen nicht zu vernachlässigenden Teil der Rechenzeit. Hloucha und Deiters haben daher die Effizienz verschiedener Algorithmen auf unterschiedlichen Plattformen untersucht [23]. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, zwei verschiedene Varianten der Minimum-Image-Convention zu realisieren. Allgemein muß aus dem Abstand Δx zweier Teilchen der minimal mögliche Abstand $\Delta_{\text{min}}x$ gewonnen werden.

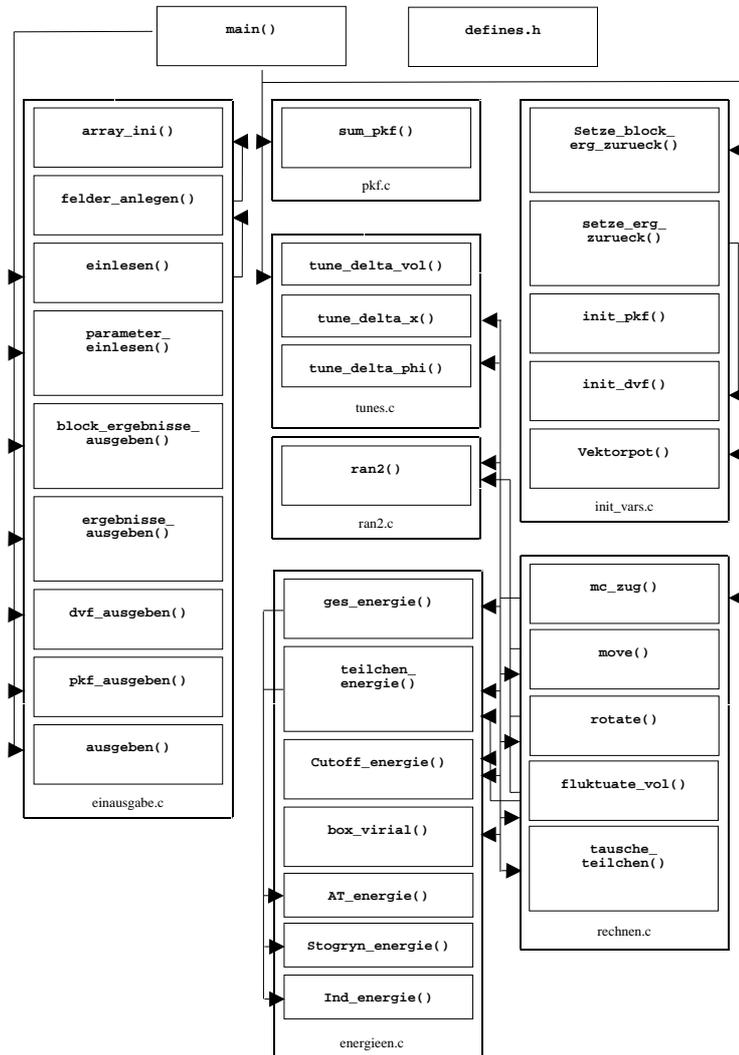


Abbildung 3.1: Übersicht über alle Funktionen des Programms `gibbs` und deren gegenseitige Aufrufe.

Auf x86-Linux-Rechnern, HP-Workstations und Sun-Servern wird ein Algorithmus verwendet, der über direkte Fallunterscheidung arbeitet

$$\begin{aligned}
 \Delta x < -l &\Rightarrow \Delta_{\min} x + L \\
 \Delta x > +l &\Rightarrow \Delta_{\min} x - L \\
 \text{mit } l &= L/2
 \end{aligned}
 \tag{3.19}$$

Dieser Algorithmus gilt nur, wenn $-1,5L < \Delta x < 1,5L$. Der zugehörige C-Quellcode lautet:

```

if ( dx > 1 ) dx = dx - L;
else if ( dx < - 1 ) dx = dx + L;

```

Auf einer SGI Power Challenge arbeitet dagegen ein Algorithmus effizienter, der auf `if`-Abfragen verzichtet. Der Grund dafür liegt darin, daß die R8000-Prozessoren der SGI Power Challenge in der Lage sind, vektorisierten Code auszuführen. Dies ist jedoch nur möglich, solange keine `if`-Abfragen vorliegen. Mit $\Delta\tilde{x} = \Delta_{\min}x/l$ gilt für $-L < \Delta_{\min}x < L$

$$\Delta_{\min}x = \left\{ \begin{array}{ll} \Delta x + (+1)L & \text{falls } \Delta\tilde{x} \leq -1 \\ \Delta x + (0)L & \text{falls } -1 < \Delta\tilde{x} < +1 \\ \Delta x + (-1)L & \text{falls } +1 \leq \Delta\tilde{x} \end{array} \right\} = \Delta_{\min}x - L \operatorname{int}(\Delta\tilde{x}) \quad (3.20)$$

In C sieht das folgendermaßen aus:

```

int k;
k = dx * ( 1/l );
dx = dx - k * L;

```

3.2.3 Berechnung des Potentials

Zur Berechnung des Potentials während der Simulation werden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt. Bei den komplizierteren 2-Körper-Potentials wurde in vorherigen Arbeiten an den isotropen Teilchen Neon und Argon ein Feld mit den Potentialdaten angelegt und bei Bedarf auf dieses zugegriffen, so daß man sich im folgenden jegliche Potentialberechnung sparen konnte. Dazu diskretisierte man den Abstand zwischen den Teilchen in endlich viele Intervalle und las aus dem Feld die zum jeweiligen Abstandsintervall gehörige Energie aus. Bei einer Feldgröße von $6 \cdot 10^5$ erhielt man die gleichen Ergebnisse wie bei einer expliziten Berechnung. Bei Stickstoff wurde die Brauchbarkeit dieses Ansatz auf die Berechnung der einzelnen Site-Site-Wechselwirkungen untersucht. Da sechs verschiedene Wechselwirkungen zu speichern sind, stellte sich jedoch heraus, daß der Speicher auf einigen der verwendeten Workstations dabei knapp wird. Versucht man, den Energiebeitrag innerhalb eines Intervalls aus den Energiewerten der Intervallgrenzen linear zu extrapolieren, statt sie als konstant anzusehen, benötigt man genau die gleiche Menge Speicher, man kommt nicht mit weniger Intervallen aus. Eine 3-parametrische (quadratische) Interpolation wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurden zu Beginn der Simulation für jeden Abstand drei Parameter aus dem Potential berechnet und in Feldern gespeichert, so daß Potential folgendermaßen berechnet werden kann:

$$\begin{aligned} k &= \operatorname{int}(r/\Delta r) \\ E &= r^2 p_2[k] + r p_1[k] + p_0[k] \end{aligned} \quad (3.21)$$

r^2 ist an der Stelle der Energieberechnung sowieso bekannt, muß also nicht erst extra berechnet werden. Mit diesem Ansatz reduziert sich der Speicherbedarf auf drei Felder der Größe 1000 pro Wechselwirkung. Das entspricht einer Reduktion um einen Faktor 200. Das gesamte Simulationsprogramm verkleinert sich dadurch von 67 MB auf etwa 900 kB. Obwohl mehr Speicherzugriffe und Berechnungen nötig sind, verringert sich die Laufzeit des Programms um etwa 20 %, vermutlich weil der Prozessor seltener auf Daten außerhalb des Caches zugreifen muß. Um die Nummer t des Parametersatzes der Wechselwirkung in Abhängigkeit der wechselwirkenden Sites k des einen und l des anderen Moleküls zu bestimmen, wurden 2 Möglichkeiten untersucht: (1) das Nachsehen in einer zu Beginn des Programms angelegten Tabelle $t[k][l]$, die einen Zeiger auf einen Parametersatz liefert und (2) die Berechnung der Nummer des Parametersatzes mit dem C-Code

```
int k, l, t;
t = (int)((k/3) + k)%3*1.5) + (int)((l/3)+1)%3*1.5);
t = t - t/6;
```

Die Benutzung einer Tabelle ist etwa 30 % schneller als die Berechnung.

Bei Kohlenmonoxid konnte kein Vektor zum Speichern des Potentials verwendet werden, da die Site–Site-Wechselwirkungen anisotrop sind. Somit wäre ein 4-dimensionales Feld nötig, um das Potential zu berechnen, was den Speicher jedes Rechners sprengen würde. Es ist aber dennoch möglich, zumindest auf die Berechnung von trigonometrischen Funktionen im Zusammenhang mit den Kugelflächenfunktionen zu verzichten. Dazu wird für jedes Molekül neben den Koordinaten des Zentrums und der Sites ein normierter Orientierungsvektor \mathbf{o}_i gespeichert, der die Richtung vom Zentrum zur ersten Site angibt. Mit Hilfe des Verbindungsvektors \mathbf{r}_{ij} lassen sich die benötigten trigonometrischen Funktionen berechnen

$$\begin{aligned}\cos(\alpha) &= \mathbf{o}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}/r_{ij} \\ \cos(\beta) &= -\mathbf{o}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}/r_{ij} \\ \cos(\phi_{\text{Moleküle}}) &= \mathbf{o}_i \cdot \mathbf{o}_j \\ \sin(\alpha) \sin(\beta) \cos(\phi) &= \cos(\phi_{\text{Moleküle}}) + \cos(\alpha) \cos(\beta)\end{aligned}\quad (3.22)$$

Dabei sind α , β und ϕ die im Anhang A definierten Koordinaten und $\phi_{\text{Moleküle}}$ ist der Winkel zwischen den Molekülorientierungen. In der letzten Zeile von Gl. 3.22 macht man sich zunutze, daß bei der Verwendung von Kugelflächenfunktionen bis zur Ordnung $l = 2$ der Winkel ϕ nicht in beliebigen, ungünstigen Ausdrücken vorkommt, sondern nur genau in dem Ausdruck $\sin(\alpha) \sin(\beta) \cos(\phi)$, der sich mit Hilfe des 3-dimensionalen Cosinussatzes effizient berechnen läßt.

Bei allen 3-Körper-Potentialen erfolgt jedesmal eine Berechnung der Wechselwirkung, da zur Speicherung der Daten ein dreidimensionales Feld nötig wäre, welches die Speicherkapazität der Rechner sprengen würde.

3.2.4 Durchführung einer Simulation

Der Ablauf einer Simulation besteht aus drei Schritten: Dem Erzeugen einer Startkonfiguration, der eigentlichen Simulation und der Auswertung der Ergebnisse.

Aufgrund von schlechten Erfahrungen mit einer Gitterkonfiguration als Startkonfiguration in der Arbeitsgruppe wurde ein Programm verwendet, welches eine zufällige Startkonfiguration vorgegebener Dichte durch eine MC-Simulation harter Kugeln erzeugt. Die Dichten in beiden Boxen werden so gewählt, daß die mittlere Dichte der beiden Boxen möglichst „mittig“ im Zweiphasengebiet liegt. Es hat sich zwar gezeigt, daß das simulierte System sich auch bei sehr unphysikalisch gewählten Dichten einem Gleichgewichtszustand nähert, aber dann beinhaltet meist eine Box nur noch sehr wenige Teilchen, was zu entsprechend schlechten Simulationsergebnissen führt. Sind die Dichten der beiden Phasen sehr unterschiedlich, wird eine etwas höhere Teilchenzahl für die dichtere Phase gewählt, um folgende zwei Effekte wenigstens teilweise auszugleichen: erstens ist die dichtere Box kleiner, was zu größeren Cutoff-Fehlern führt und zweitens ist die Statistik in der dichteren Phase meist schlechter (z. B. unterliegt das Virial in der dichteren Phase deutlich höheren Fluktuationen als in der weniger dichten).

Die MC-Simulation selbst wird mit dem Programm `gibbs` durchgeführt. Zuerst werden 10 000 Zyklen zur Thermalisierung der Boxen durchgeführt, falls sich dabei ein Gleichgewicht eingestellt hat, werden anschließend Produktionsläufe durchgeführt. Diese umfassen in der Regel 40 000 Zyklen. In der Nähe des kritischen Punktes ist die Konvergenz jedoch schlechter, so daß je nach Bedarf bis zu 10^5 Zyklen durchgeführt werden. Für das sehr rechenintensive Stogryn-Potential wurden unter Inkaufnahme größerer statistischer Fehler nur 20 000 Zyklen durchgeführt und die Simulationen nahe des Tripelpunktes und des kritischen Punktes weggelassen. Ein Zyklus besteht aus je einem Rotations- und Verschiebungsversuch jedes Teilchens, einer versuchten Volumenfluktuation und einer vorgegebenen Anzahl an Tauschversuchen (diese Zahl wird so gewählt, daß in jedem Zyklus etwa 1 % der Teilchen ausgetauscht werden), außerdem wird nach jedem Zyklus das Virial für beide Boxen bestimmt. Um Rechenzeit zu sparen, werden nur alle zehn Zyklen die Paarabstände analysiert, um die Paarkorrelationsfunktion zu erhalten. Um vor Datenverlusten bei Programmabbrüchen geschützt zu sein, werden alle 100 Zyklen die aktuelle Konfiguration sowie alle wichtigen Größen als Blockmittel auf die Festplatte geschrieben.

Zur Auswertung der Daten werden von einem Programm aus den gespeicherten Blockdaten (auch mehrerer Läufe) die Mittelwerte und deren Fehler berechnet.

3.3 Struktur von Fluiden

Unter dem Begriff „Struktur“ versteht man die räumliche Korrelation der Atome oder Moleküle eines Fluids. Es können auch zeitliche Korrelationsfunktionen definiert und experimentell oder mit MD-Simulationen untersucht werden, nicht jedoch mit MC-Simulationen. Die gesamte mögliche Information über die Struktur eines Fluids ist in dem Satz von totalen Korrelations- oder Verteilungsfunktionen der Ordnung h enthalten, wobei h die Anzahl der korrelierten Teilchen ist. Aus ihnen lassen sich andere (partielle) Verteilungsfunktionen sowie der Strukturfaktor $S(Q)$ berechnen. Die Verteilungsfunktionen lassen sich in Kugelflächenfunktionen entwickeln oder während der Simulation als mehrdimensionales Histogramm speichern. Die verschiedenen Verteilungsfunktionen lassen sich dann mit anderen Simulationsergebnissen vergleichen, der Vergleich mit experimentellen Ergebnissen ist dagegen nur indirekt über den Strukturfaktor, der aus Röntgen- oder Neutronenstrahl-Streuexperimenten gewonnenen werden kann, möglich.

Die Verwendung der totalen Verteilungsfunktion bietet also die Möglichkeit, archivierte Simulationsdaten im Hinblick auf bestimmte Struktureigenschaften noch einmal auszuwerten, ohne die zeitaufwendigen Simulationsläufe zu wiederholen. Dies ist dann wichtig, wenn neue Literatur mit entsprechenden Ergebnissen erscheint und ein Vergleich mit den Simulationsdaten interessant ist.

3.3.1 Totale Paarkorrelationsfunktion

Die totale Verteilungsfunktion an einem Ort $(\mathbf{r}^h, \boldsymbol{\omega}^h)$ im Konfigurationsraum ist definiert als das Verhältnis der Dichte an diesem Ort zur Dichte bei Gleichverteilung. Die Konfiguration $(\mathbf{r}^h, \boldsymbol{\omega}^h)$ besteht aus h Teilchen mit den Radiusvektoren \mathbf{r} und den Vektoren $\boldsymbol{\omega}$, die jeweils die 3 Eulerwinkel enthalten.

$$g^{(h)}(\mathbf{r}^h, \boldsymbol{\omega}^h) = \frac{\rho(\mathbf{r}^h, \boldsymbol{\omega}^h)}{\rho_{\text{Gleichverteilung}}} \quad (3.23)$$

Häufig beschränkt man sich auf die Verwendung von Paarkorrelationsfunktionen, da die exakte Bestimmung von Korrelationsfunktionen höherer Ordnung sowohl bei Simulationen als auch experimentell sehr aufwendig oder gar nicht mehr möglich ist. Daher wird auch im Folgenden nur die Paarkorrelationsfunktion behandelt und es wird g als Abkürzung für $g^{(2)}$ als Bezeichnung für diese verwendet.

Legt man die Relativkoordinaten aus Anhang A zugrunde, so gilt für die Paarkorrelationsfunktion mit Gl. 3.23

$$g(r, \alpha, \beta, \phi) = \frac{\left(\frac{dN}{dV}\right)_{r,\alpha,\beta,\phi}}{\frac{N}{V}} = \frac{V}{N} \frac{dN_{r,\alpha,\beta,\phi}}{r^2 \sin \alpha \sin \beta dr d\alpha d\beta d\phi} \quad (3.24)$$

Dabei ist dN die Teilchenzahl im Volumenelement $dV = r^2 \sin \alpha \sin \beta dr d\alpha d\beta d\phi$ am Ort (r, α, β, ϕ) , N/V die mittlere Dichte und die Gleichung bezieht sich auf die

Abstände und Orientierungen relativ zu einem Teilchen, das festgehalten wird. In einer Simulation kann man natürlich nicht mit infinitesimal kleinen Volumenelementen arbeiten, sondern wählt sinnvolle Inkremente der 4 Koordinaten und legt ein 4D-Histogramm an (Diskussion der Intervallgrößen erfolgt in Kap 3.3.4). Ferner geht man zur Verbesserung der Statistik nicht von einem Zentralteilchen aus, sondern sieht alle N Teilchen einer Konfiguration nacheinander als Zentralteilchen an. Dabei wird jedes Paar doppelt gezählt, einmal ist das eine Teilchen das Zentralteilchen und einmal das andere. Man muß also integrieren, durch N dividieren und mit 2 multiplizieren, wenn man in einer Simulation aus Rechenzeitgründen jedes Paar nur einmal behandelt. Berücksichtigt man außerdem noch die Symmetrie der Paarkorrelationsfunktion, dann muß man anschließend noch durch die Symmetriezahl n_{Sym} (Kap. 3.3.3) teilen und erhält

$$g(r, \alpha, \beta, \phi) = 3 \frac{2}{n_{\text{Sym}}} \frac{V}{N^2} \left\langle \frac{\Delta N}{\Delta(r^3) \Delta(\cos \alpha) \Delta(\cos \beta) \Delta \phi} \right\rangle \quad (3.25)$$

Die spitzen Klammern \langle und \rangle stehen für den Ensemble-Mittelwert und $\Delta f(x)$ für $f(x_2) - f(x_1)$, wobei x_1 und x_2 die Grenzen des entsprechenden Intervalls sind.

3.3.2 Umrechnung der totalen Paarverteilungsfunktion in partielle Verteilungsfunktionen

Speichert man am Ende einer Simulation die totale Paarkorrelationsfunktion, so kann man daraus später jede beliebige partielle Paarkorrelationsfunktion berechnen, die man z.B. zum Vergleich mit experimentellen oder anderen simulierten Daten braucht. Die *Zentrum-Zentrum-Paarkorrelationsfunktion* erhält man einfach durch Mittelung der totalen Paarkorrelationsfunktion über alle Winkel bei konstantem Radius [37].

$$g(r) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} g(r, \alpha, \beta, \phi) \sin \alpha \sin \beta \, d\alpha \, d\beta \, d\phi \quad (3.26)$$

$$g(r) \approx \frac{n_{\text{Sym}}}{4\pi} \sum_i \sum_j \sum_k g(r, \alpha_i, \beta_j, \phi_k) \Delta(\cos \alpha_i) \Delta(\cos \beta_j) \Delta \phi_k \quad (3.27)$$

Bei dieser Art der Mittelung ist es immer möglich, das exakte Ergebnis für jedes Abstandsintervall zu reproduzieren, unabhängig von der Anzahl der Winkelunterteilungen im 4D Histogramm.

Bei der Berechnung der Korrelationsfunktion zwischen 2 beliebigen Punkten A und B innerhalb der Moleküle 1 und 2 (g_{AB}) wird ebenfalls über alle Orientierungen gemittelt, aber so, daß der Abstand r_{AB} zwischen den beiden Punkten konstant ist. Der Abstand r zwischen den Molekülzentren ist daher variabel, muß aber der Bedingung $\mathbf{r}_{\text{AB}} + \mathbf{r}_{z_1A} - \mathbf{r}_{z_2B} = \mathbf{r}$ genügen (\mathbf{r}_{z_1A} und \mathbf{r}_{z_2B} sind die Vektoren vom Zentrum eines Moleküls zum relevanten Punkt). Bei der Wichtung der

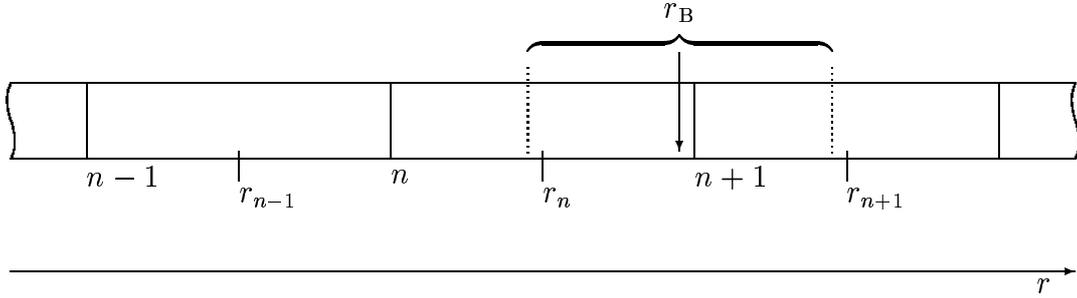


Abbildung 3.2: Glättung der Paarkorrelationsfunktion durch Verteilung des Beitrages eines Elements des 4D Histogramms auf 2 Elemente des 1D Histogramms.

einzelnen Elemente muß das Volumen des alten Histogrammelements in Relation zum neuen gesetzt werden. Damit ergibt sich für die partielle Paarkorrelationsfunktion

$$g_{AB}(r_{AB}) = \frac{1}{V_{\text{neu}}} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} g(|\mathbf{r}_{AB} + \mathbf{r}_{z_1A} - \mathbf{r}_{z_2B}|, \alpha, \beta, \phi) \cdot r^2 \sin \alpha \sin \beta \, dr \, d\alpha \, d\beta \, d\phi \quad (3.28)$$

$$g_{AB}(r_{AB}) \approx \frac{n_{\text{Sym}}}{V_{\text{neu}}} \sum_i \sum_j \sum_k g(|\mathbf{r}_{AB} + \mathbf{r}_{z_1A} - \mathbf{r}_{z_2B}|, \alpha, \beta, \phi) V_{\text{alt},i,j,k} \quad (3.30)$$

$$V_{\text{alt},i,j,k} = \frac{1}{3} \Delta(r^3) \Delta(\cos \alpha_i) \Delta(\cos \beta_j) \Delta\phi_k$$

$$V_{\text{neu}} = \frac{4}{3} \pi \Delta(r_{AB}^3)$$

Glättung

Bei der Berechnung der partiellen Paarkorrelationsfunktion tritt noch ein Problem auf, das eine Glättung der erhaltenen Daten erforderlich machen kann. Da immer mit dem Mittelpunkt eines Volumenelementes gerechnet wird, kann es passieren, daß der gesamte Inhalt eines Histogrammelements in ein Element des neuen Histogramms aufgenommen wird, obwohl nur etwa die Hälfte einen Beitrag zu diesem Element liefern dürfte. Die andere Hälfte würde eigentlich ins benachbarte Histogramm gehören. Dies passiert genau dann, wenn der berechnete neue Abstand am Rand eines Histogrammelements liegt (s. Abb. 3.2). Eine Glättung ist dann überflüssig, wenn sowohl eine gute Statistik der totalen Paarkorrelationsfunktion vorliegt als auch eine relativ große Anzahl von Winkel- und Radiusunterteilungen verwendet wurde.

Es sind verschiedene Verfahren zur Glättung denkbar. Bei der einfachsten Variante geht man davon aus, daß der Inhalt eines Histogrammelements gleichverteilt in diesem Element ist und daß die Umrechnungsfunktion Gl. 3.28 das Volumen des alten Elements etwa linear in das neue Histogramm auf ein Intervall, dessen Breite der Breite eines Elements des neuen Histogramms entspricht, abbildet. Aus diesen Annahmen folgt ganz offensichtlich, wie man den Beitrag auf 2 Elemente verteilt:

$$w = 1 - \frac{|r_B - r_n|}{r_{n+1} - r_n} \quad (3.31)$$

w ist das Gewicht des Beitrags für das Element n , r_B der genaue Abstand, der sich für den Beitrag eines Intervalls ergibt. Je nach Vorzeichen von $r_B - r_n$ erhält das Element $n - 1$ oder $n + 1$ den Beitrag $1 - w$.

Natürlich stellt diese Art der Mittelung nur eine grobe Näherung dar, daher wurde auch die Wirkung einer quadratischen Glättung untersucht, der eine „Dreiecksverteilung“ zugrunde liegt (d.h. der Bereich in der Mitte des alten Histogramms wird stärker gewichtet und der am Rand schwächer als bei der Gleichverteilung):

$$w = 1 - 2 \left(\frac{r_B - r_n}{r_{n+1} - r_n} \right)^2 \quad (3.32)$$

Die Anwendung der drei Verfahren (keine, lineare und quadratische Glättung) auf verschiedene Testläufe zeigte, daß das verwendete Glättungsverfahren keinen großen Einfluß auf das Ergebnis hat: Bei schlechter Statistik der Paarkorrelationsfunktionsdaten sind die ungeglätteten Ergebnisse sehr schlecht und die geglätteten etwas besser („besser“ bezieht sich auf den Vergleich der direkt in der Simulation berechneten Site–Site-Paarkorrelationsfunktion mit der aus der totalen Paarkorrelationsfunktion berechneten), wobei für keines der Glättungsverfahren ein eindeutiger Vorteil erkannt werden kann. Bei guter Statistik unterscheiden sich die Ergebnisse aller drei Verfahren kaum. Daher wird im Folgenden das lineare Glättungsverfahren verwendet, da die Gleichverteilung am sinnvollsten erscheint, auch wenn die wirkliche Verteilung unbekannt ist und von Element zu Element variiert.

3.3.3 Symmetrie der totalen Verteilungsfunktion

Ein 4-dimensionales Histogramm benötigt sehr schnell sehr große Mengen Speicherplatz, daher ist es immens wichtig, sich alle möglichen Symmetrie-Eigenschaften der Moleküle zu Nutze zu machen, die vorhanden sind. In Anhang B werden die Symmetrieeigenschaften des verwendeten Koordinatensystems für $D_{\infty h}$ -Symmetrieteilchen diskutiert. Diese Symmetriebeziehungen reduzieren die Anzahl der nötigen Histogrammelemente (und somit den nötigen Speicher) um einen Faktor 4 gegenüber $C_{\infty v}$ -Molekülen.

Winkelunterteilungen	Abstandsunterteilungen	Programm	<i>pkf</i> -Datei
8	100	600 kB	17 kB
16	100	770 kB	129 kB
32	100	2200 kB	1 MB
32	200	3800 kB	2 MB
64	200	26 MB	16 MB
128	400	402 MB	250 MB

Tabelle 3.6: Abhängigkeit des Speicherplatzbedarfes des *gibbs*-Simulationsprogrammes und der Paarkorrelationsfunktion-Dateien in Abhängigkeit der Intervallgrößen des Paarkorrelationsfunktion-Histogramms. Zu beachten ist, daß jeder Lauf im *Gibbs*-Ensemble für jede Box ein Histogramm erzeugt, der zur Archivierung nötige Speicherplatz entspricht also dem doppelten der angegebenen Dateigrößen.

3.3.4 Intervallgrößen für das 4D-Histogramm

Um herauszufinden, welche Intervallgrößen bzw. Anzahl von Winkelunterteilungen und Abstandsunterteilungen den günstigsten Kompromiß aus Genauigkeit und Speicherplatzbedarf des laufenden Programms und der zu archivierenden Daten darstellt, wurde eine Reihe von Testläufen durchgeführt, bei denen diese Parameter variiert wurden. Tabelle 3.6 faßt den Speicherplatzbedarf für verschiedene Intervallgrößen zusammen.

Die Abbildungen 3.3, 3.4 und 3.5 zeigen aus der totalen Paarkorrelationsfunktion berechnete Site–Site-Paarkorrelationsfunktionen im Vergleich zu direkt aus den Konfigurationen berechneten Site–Site-Paarkorrelationsfunktionen, um den Einfluß der oben genannten Parameter auf die Genauigkeit der indirekt berechneten Site–Site-Paarkorrelationsfunktionen zu demonstrieren. Der obere Teil der Abbildungen zeigt jeweils die ersten beiden Peaks der Paarkorrelationsfunktion, während die untere Hälfte eine starke Vergrößerung des ersten Peaks zeigt. Anhand der Abbildung mit 100 Abstandsunterteilungen erkennt man sehr schön, wie eine Vergrößerung der Anzahl der Winkelunterteilungen die Abweichungen der indirekt berechneten Site–Site-Paarkorrelationsfunktionen von den direkt berechneten reduziert. Eine Verdoppelung der Anzahl der Abstandsunterteilungen auf 200 bringt nochmal eine leichte Annäherung der beiden Kurven, bei 64 Winkelunterteilungen sind die Paarkorrelationsfunktionen für den Zentrum–innere Site-Peak selbst im vergrößerten Bereich praktisch identisch. Für die Paarkorrelationsfunktion zwischen den beiden inneren Sites ließ sich allerdings selbst mit 128 Winkel- und 400 Abstandsunterteilungen nur noch eine minimale Verbesserung und keine völlige Übereinstimmung der beiden Kurven erzielen, trotz des gewaltigen Speicheraufwandes.

Bei den folgenden produktiven Simulationen werden 32 Winkel- und 200 Abstandsunterteilungen verwendet, da bei dieser Wahl trotz des gut handhabbaren Speicherbedarfs eine gute Umrechnung möglich ist.

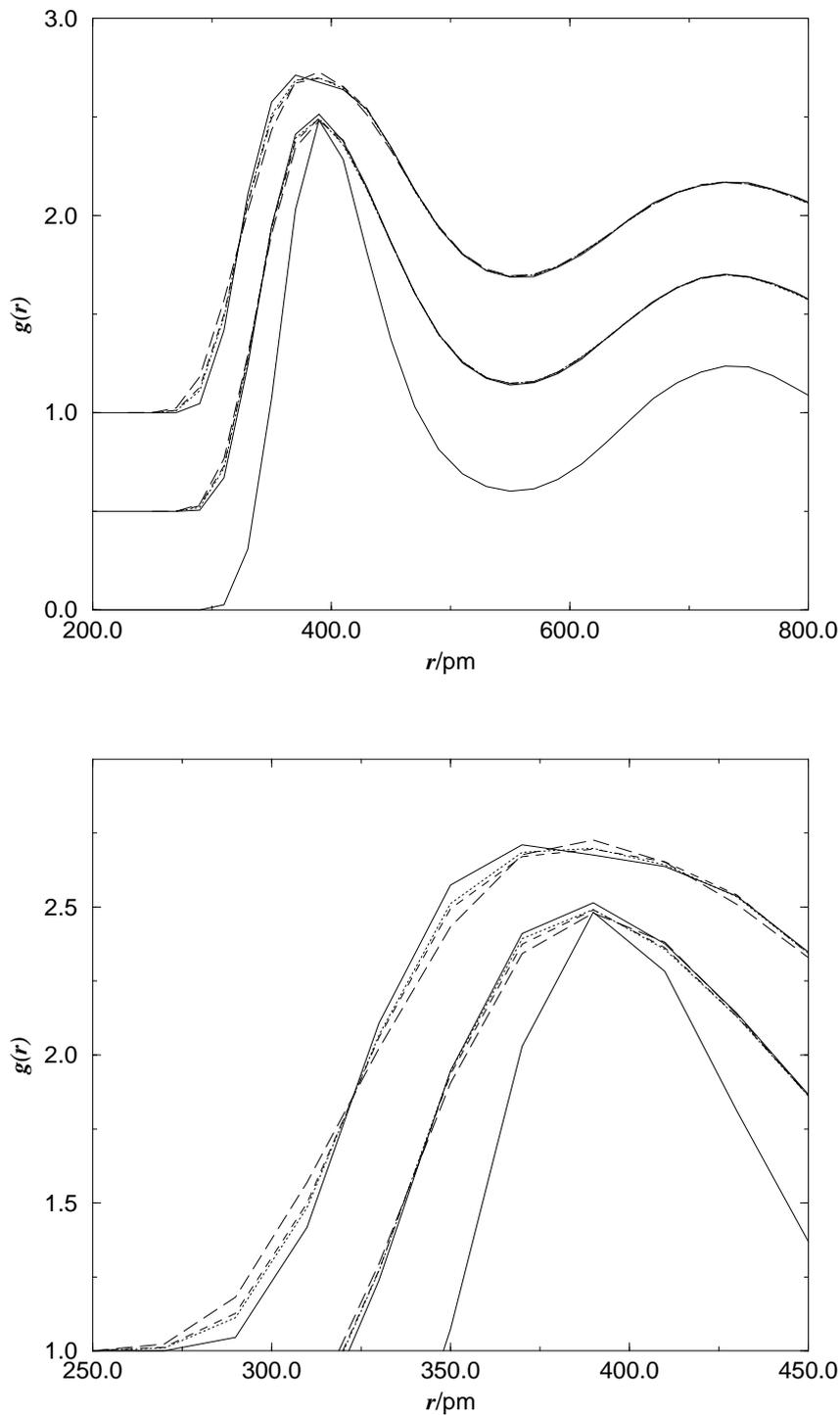


Abbildung 3.3: Direkte und aus der totalen Paarkorrelationsfunktion berechnete Site-Site-Paarkorrelationsfunktionen (Zentrum-Zentrum-, Zentrum-innere Wechselwirkungssite-(um 0,5 nach oben verschoben) und innere Wechselwirkungssite-innere Wechselwirkungssite-Paarkorrelationsfunktion (um 1,0 nach oben verschoben)) für Stickstoff, NVT -Simulation, $N = 500$ Teilchen, $T = 110$ K, $l_{\text{Box}} = 30$ Å. Es wurden 100 Abstandsunterteilungen verwendet. — : direkte Site-Site-Paarkorrelationsfunktion, - - - : 8 Winkelunterteilungen, - · - : 16 Winkelunterteilungen und · · · : 32 Winkelunterteilungen.

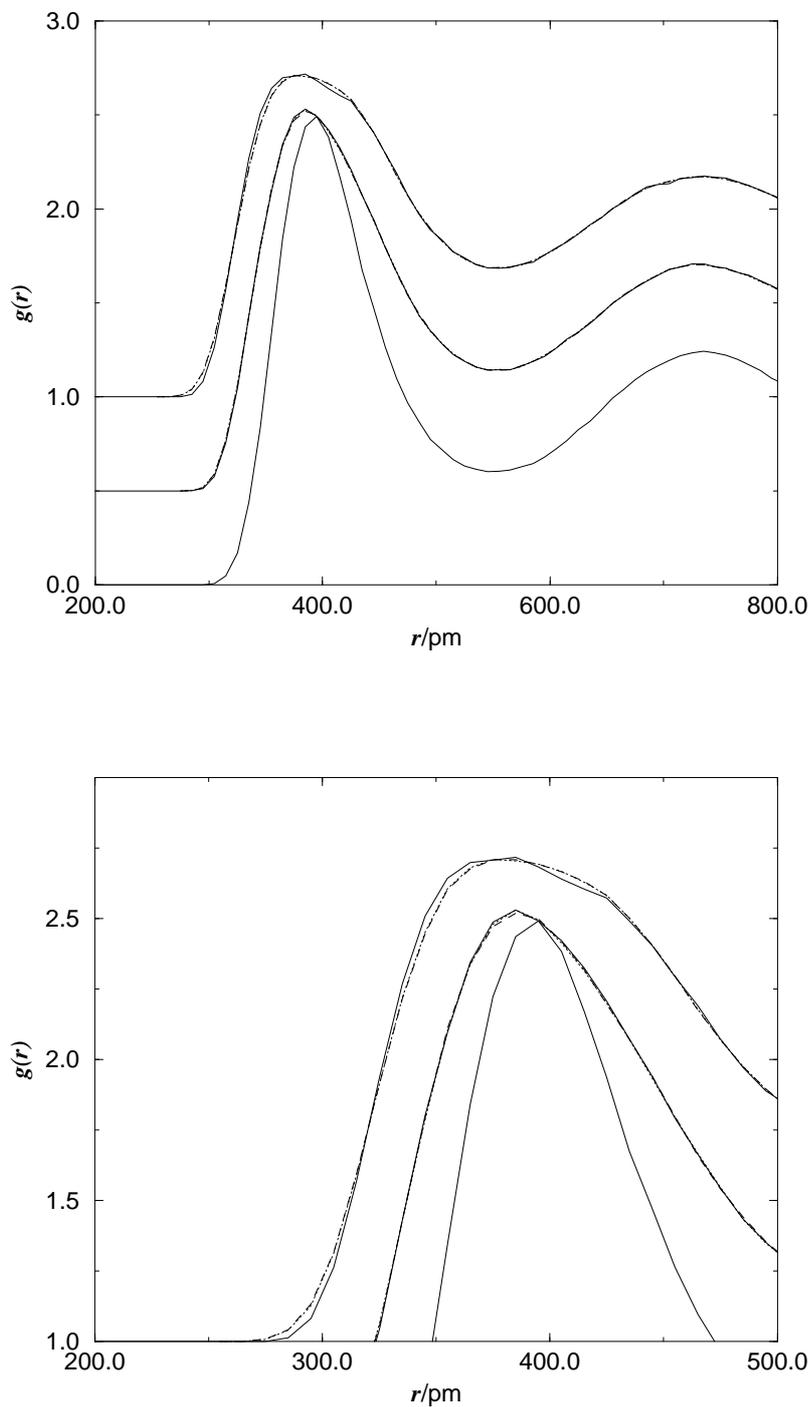


Abbildung 3.4: Direkte und aus der totalen Paarkorrelationsfunktion berechnete Site-Site-Paarkorrelationsfunktionen für Stickstoff, Daten der Simulation wie in Abb. 3.3. Es wurden 200 Abstandsunterteilungen verwendet. — : direkte Site-Site-Paarkorrelationsfunktion, - - - : 32 Winkelunterteilungen und \cdots : 64 Winkelunterteilungen.

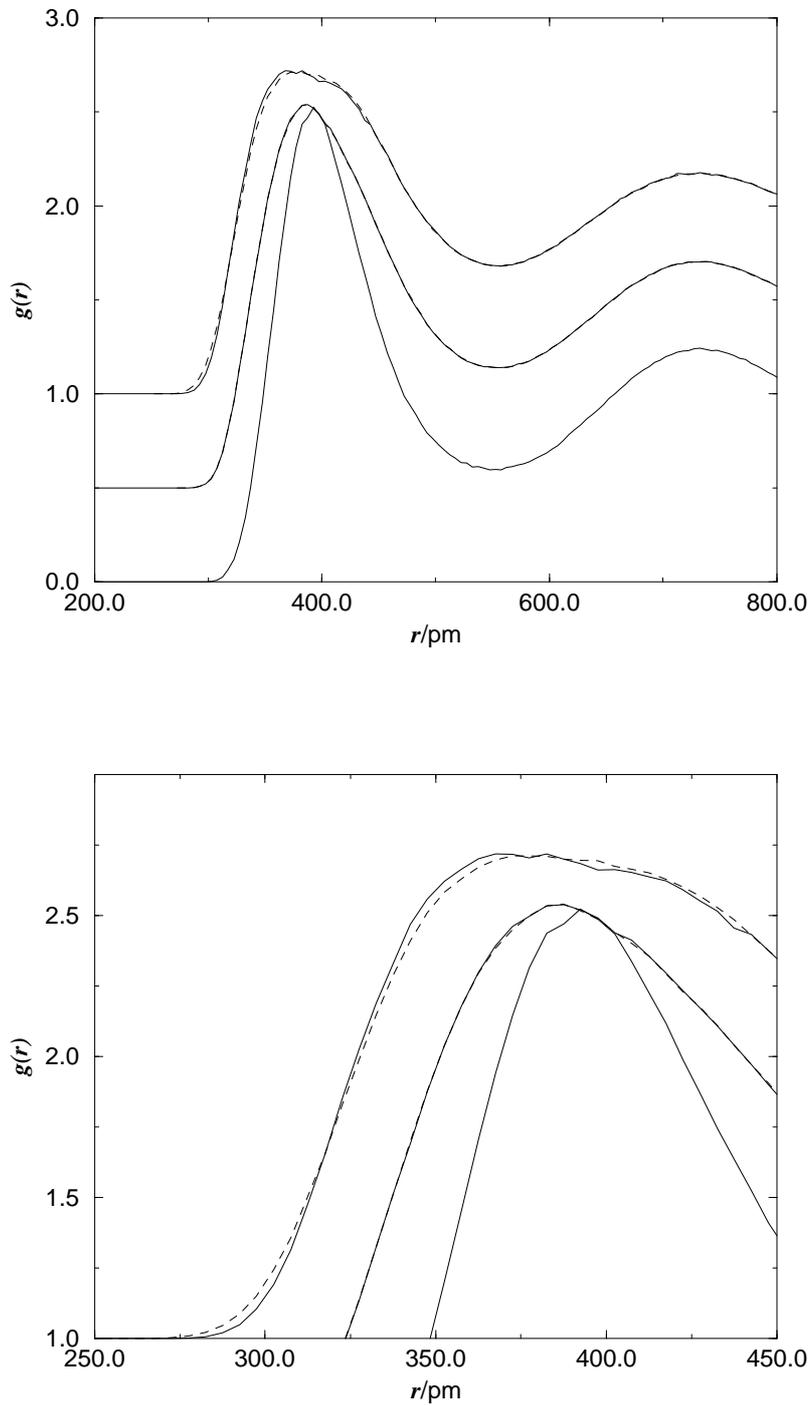


Abbildung 3.5: Direkte und aus der totalen Paarkorrelationsfunktion berechnete Site–Site-Paarkorrelationsfunktionen für Stickstoff, Daten der Simulation wie in Abb. 3.3. Es wurden 400 Abstandsunterteilungen verwendet. — : direkte Site–Site-Paarkorrelationsfunktion und \cdots : 128 Winkelunterteilungen.

3.4 Der Strukturfaktor

Wenn Neutronen oder Röntgenstrahlen auf eine Probe treffen, können sie mit den Atomen dieser Probe wechselwirken und von diesen gestreut werden. Dies führt zu Weglängendifferenzen und damit Interferenz zwischen an verschiedenen Atomen gestreuten Wellen. Als Maß für die Intensität der Strahlung unter einem bestimmten Streuwinkel wird der Strukturfaktor $S(Q)$ definiert. Der Streuwinkel steckt dabei implizit im Betrag der Änderung des de Broglie-Wellenvektors der Neutronen vor und nach dem Streuvorgang $Q = 2k_0 \sin \theta = |\mathbf{Q}| = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}|$. Man summiert über die Beiträge aller N Teilchen eines Systems, mittelt über alle Gleichgewichtskonfigurationen und erhält unter der Annahme elastischer Streuprozesse (d.h. keine Übertragung von Impuls von den gestreuten Wellen an die streuenden Atome)

$$S(Q) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle \quad (3.33)$$

Der Strukturfaktor läßt sich prinzipiell nicht exakt aus dem Experiment bestimmen [38], aber näherungsweise gilt

$$\left(\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega} \right)_{\text{eff}} = b_{\text{coh}}^2 \frac{k}{k_0} S(Q) \quad (3.34)$$

Dabei ist $\left(\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega} \right)_{\text{eff}}$ der differentielle Streuquerschnitt und b_{coh} die kohärente atomspezifische Streulänge.

Die in der Definition des Strukturfaktors (Gl. (3.33)) auftretende Summe über alle Teilchen und deren Ortskoordinaten kann man auch in eine Summation über alle Paare und deren Abstände umschreiben; dann entspricht die Mittelung über die Gleichgewichtskonfigurationen einer Integration über die Paarkorrelationsfunktion.

$$S(Q) = 1 + n_0 \int (g(r) - 1) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.35)$$

Diese Gleichung zeigt zwar, daß man Strukturfaktor und Paarkorrelationsfunktion ineinander umrechnen kann, wird jedoch in der Praxis normalerweise nicht verwendet. Bei isotropen Teilchen kann man über alle Winkel integrieren und erhält eine eindimensionale reelle Fouriertransformation

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi n_0}{Q} \int_0^\infty (g(r) - 1) r \sin(Qr) dr \quad (3.36)$$

für die in der Literatur leicht anzupassende effiziente Algorithmen vorhanden sind. In [39] findet sich ein diskreter FST-(Fast Sine Transform)-Algorithmus für folgende Transformation:

$$F_k = \sum_{j=0}^{N-1} f_j \sin(\pi j k / N) \quad (3.37)$$

Dabei ist N die Anzahl der im Abstand Δ an den Stellen $j\Delta$ gemessenen Werte f_j in der einen Domäne (hier Raum) und die F_k sind die in der anderen Domäne (hier Wellenvektoren) an den Stellen $\frac{k}{N\Delta}$ berechneten Werte. Wird Gleichung (3.37) erneut auf die F_k angewendet, erhält man die f_j bis auf einen Faktor von $2/N$ zurück. Wie dieser Faktor auf die Hin- und Rücktransformation aufgeteilt wird, ist Definitionssache und damit beliebig.

Die beiden Formeln unterscheiden sich, da Gl. (3.36) auf einer 3-dimensionalen Transformation beruht. Durch die Substitutionen $r = j\Delta$, $f_j = j\Delta(g(j\Delta) - 1)$ und $Q = \pi k$ sowie die Aufnahme der 2 aus dem Faktor $2/N$ in die Hintransformation kann der bestehende effiziente Algorithmus hier verwendet werden.

3.4.1 Anisotrope Teilchen

Bei anisotropen Teilchen sind ein paar Dinge mehr zu beachten. Gleichung (3.33) gilt unverändert auch bei mehratomigen Molekülen, wenn alle Atome von der selben Sorte sind (z.B. N_2). Ansonsten müssen die Beiträge der einzelnen Atome mit ihrer Streulänge gewichtet werden

$$S(Q) = \frac{1}{\left(\sum_j b_j\right)^2} \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N b_j^2 e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle \quad (3.38)$$

Am zweckmäßigsten spaltet man dann den Strukturfaktor in einen *inter*- und einen *intramolekularen* Beitrag auf. Dies hat den Vorteil, den Einfluß der Molekülgestalt und den Einfluß der Struktur des Fluids auf den Strukturfaktor getrennt untersuchen zu können. Bei starren Molekülen erhält man für den intramolekularen Anteil

$$S_{\text{intra}}(Q) = \frac{1}{\left(\sum_j b_j\right)^2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} \frac{\sin(Qr_{\alpha\beta})}{Qr_{\alpha\beta}} \quad (3.39)$$

Dabei laufen die Summationen über alle Atome in einem Molekül. Den intermolekularen Anteil in Gl. (3.38) kann man nun wieder mit Hilfe der (totalen) Paarkorrelationsfunktion ausdrücken

$$S_{\text{inter}}(Q) = 1 + n_0 \int \langle F(\mathbf{Q}\omega_1) F(\mathbf{Q}\omega_2)^* \rangle_{\omega_1\omega_2} (g(r, \omega_1, \omega_2) - 1) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{d}\mathbf{r} \quad (3.40)$$

mit

$$F(\mathbf{Q}\omega_i) = \frac{\sum_{j=1}^m b_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\text{Zentrum},j}}}{\sum_j b_j} \quad (3.41)$$

Die Verwendung dieser Gleichungen bietet sich z.B. an, wenn die totale Paarkorrelationsfunktion in Kugelflächenfunktionen entwickelt wird [40].

Bei Simulationen, wo ein Satz diskreter Paarkorrelationsfunktionsdaten anfällt und somit in jedem Falle eine numerische Fourier-Transformation nötig ist, ist die Berechnung des Strukturfaktors aus Atom–Atom-Paarkorrelationsfunktionen jedoch praktischer.

$$S_{\text{inter}}(Q) = 1 + \frac{n_0}{\left(\sum_j b_j\right)^2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} \int (g_{\alpha\beta}(r) - 1) e^{i\mathbf{Q}r} \mathrm{d}\mathbf{r} \quad (3.42)$$

3.4.2 Verschiedene Definitionen des Strukturfaktors

In der Literatur werden verschiedene Definitionen des Strukturfaktors verwendet. Eine gebräuchliche ist z. B. die von Dore [41]:

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} S_{\text{intra}} + (S_{\text{inter}} - 1) \quad (3.43)$$

3.4.3 Experimentelle Untersuchungen des Strukturfaktors von Stickstoff

Wie bereits erwähnt, kann der Strukturfaktor eines molekularen Fluids mit Röntgen- und Neutronenstrahlen untersucht werden. An Stickstoff wurden eine ganze Reihe solcher Arbeiten durchgeführt. Dabei fällt auf, daß sich die meisten Arbeiten auf flüssigen Stickstoff im Gleichgewicht mit der Atmosphäre, also unter 1 bar Druck und somit bei 77 K beziehen. Dore und Mitarbeiter [41] untersuchten den molekularen Strukturfaktor mittels Neutronenstreuung; ihre Daten stimmen recht gut mit den Röntgenstreuexperimenten von Furumoto und Shaw [42] überein. Clarke, Dore und Egger [43] wiederholten die Messungen an flüssigem Stickstoff mit Neutronen verschiedener Wellenlängen (0,35, 0,7, 0,84 und 1,06 Å), um den Einfluß wellenlängenabhängiger Korrekturterme sowie der Wellenlänge der Neutronen auf das Ergebnis zu ermitteln und damit statistische und zum Teil auch systematische Fehler abschätzen zu können.

Pedersen, Hansen und Carneiro [44] führten Neutronenstreuexperimente an flüssigem Stickstoff bei 73 K durch. Die Abweichungen dieser Messungen von denen von Dore und Mitarbeiter [41] bei 77 K überschreiten jedoch kaum die zu erwartenden Meßfehler, so daß keine Simulationen bei 73 K durchgeführt wurden.

Egelstaff [45] et. al. untersuchten 1978 gasförmigen Stickstoff bei 295 K mit Neutronenstreuung und berechneten Strukturfaktoren mit MD-Simulationen für Potentialmodelle, die für den Strukturfaktor der flüssigen Phase eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen. Dabei stellten sie fest, daß diese Rechnungen deutliche Abweichungen von ihren Experimenten zeigen. Als Ursache für die Abweichungen werden das Fehlen von Dreikörpereffekten in diesen Modellen und das falsche, zu harte Repulsionsverhalten des den untersuchten Modellen zugrunde liegenden Lennard-Jones Potentials in Erwägung gezogen. Die Autoren

T/K	$\rho/10^{-28}\text{m}^{-3}$	Quelle
200	0,469	[47]
200	0,360	[47]
296	0,473	[47]
296	0,341	[47]
295,2	1,144	[46]
295,2	1,060	[46]
295,2	0,950	[46]
295,6	0,946	[46]
295,6	0,882	[46]
295,6	0,804	[46]
295,4	0,713	[46]
296,6	1,210	[46]
296,6	1,142	[46]
296,6	1,054	[46]
296,8	0,961	[46]
296,6	0,876	[46]
295,2	0,45	[45]
295,2	0,61	[45]
295,2	0,84	[45]

Tabelle 3.7: Experimentell mittels Neutronenstreuung untersuchte Zustandspunkte von gasförmigem N_2 .

variierten daher den Exponenten des LJ-Repulsionsterms und erhielten einen optimalen Wert von 4 statt 12. Aus diesem extrem niedrigen Wert schließen sie, daß ihr Erklärungsansatz unzureichend ist.

1984 führten Egelstaff [46] et. al erneut Messungen an gasförmigem Stickstoff durch und veröffentlichten den molekularen Strukturfaktor $D(Q)$. Diesmal war es möglich, Konsistenz zwischen ihren Messungen und dem Potential von Cheung und Powles zu erreichen.

In einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1980 von Sullivan und Egelstaff [47] werden Messungen an Stickstoff nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei 200 K beschrieben.

Tabelle 3.7 faßt die Zustandspunkte zusammen, an denen gasförmiger Stickstoff in den drei vorgenannten Literaturstellen untersucht wurde.

Hier soll nun untersucht werden, ob das Repulsionsverhalten des V23Z-Potentials dieser Arbeit, das ein weiches exponentielles Repulsionsverhalten hat, ein mit den Neutronenstreuexperimenten verträgliches Repulsionsverhalten zeigt.

Kapitel 4

Überblick über bisherige Publikationen

4.1 Stickstoff

4.1.1 Wechselwirkungspotentiale

Einen guten Überblick über ältere Stickstoffpotentiale in der Literatur erhält man in einem Artikel von Ling und Rigby [48] aus dem Jahre 1984:

Cheung und Powles paßten 2-atomige Site-Site-LJ-Modelle an Flüssigkeitsdaten an, ein mal mit [35] (1976) und ein mal ohne Quadrupolmoment [49] (1975). Mit beiden Modellen konnten die Flüssigkeitsdaten gut beschrieben und die 2. Virialkoeffizienten vernünftig reproduziert werden, das Modell mit Quadrupol schnitt dabei etwas besser ab. Beide Modelle zeigen das falsche Grenzverhalten für kleine Abstände, das Modell ohne Quadrupol auch für große. Dies zeigt, daß diese Potentiale, obwohl sie einige Stickstoffeigenschaften ordentlich beschreiben können, noch viele Fragen offen lassen und daher unbefriedigend sind.

Ähnliche Arbeiten wurden zur gleichen Zeit von MacRury, Steele und Berne [50] durchgeführt. Sie paßten Site-Site-, Kihara-Core- und Gauß-Overlap-Modelle mit und ohne Quadrupolmoment für Stickstoff, Kohlendioxid und Benzol an Virialkoeffizienten und Feststoffdaten an, um die Eignung der drei Modelle für anisotrope Wechselwirkungen zu vergleichen. Alle drei Modelle erscheinen äquivalent für die Beschreibung schwach anisotroper Teilchen. Die Hinzunahme des Quadrupolmoments hat praktisch keinen Einfluß auf die Wiedergabe des 2. Virialkoeffizienten (wenn die anderen Parameter entsprechend angepaßt werden), wohl aber auf die Sublimationsenergie und die relative energetische Lage einzelner Konformationen zu einander.

Evans paßte 1977 ebenfalls ein Site-Site-LJ-Modell ohne Quadrupolmoment an experimentelle Daten an [51], und zwar an den 2. Virialkoeffizienten und die Viskosität bei geringen Dichten. Diese beiden Größen konnten mit dem Modell konsistent beschrieben werden, dennoch gelten auch hier die gleichen Kritikpunk-

te bezüglich des Grenzverhaltens wie bei den Modellen von Cheung und Powles.

Ebenfalls im Jahre 1977 wurde von Raich und Gillis [52] eine detaillierte Studie über die Stickstoff-Wechselwirkungen veröffentlicht. Diesmal wurde das korrekte Grenzverhalten berücksichtigt und für die Repulsion ein exponentielles Site–Site-Overlap-Modell, ein Quadrupol für die elektrostatischen Wechselwirkungen und ein isotroper c_6/r^{-6} -Beitrag für die Dispersion verwendet. Das Potential wurde erfolgreich zur Beschreibung verschiedener fester Phasen von Stickstoff verwendet, weil diese sensitiver auf die Anisotropie und die repulsiven Eigenschaften des Potentials reagieren als Gasphaseneigenschaften. Allerdings stellte sich später heraus, daß dieses Potential nicht mit experimentellen Virialkoeffizienten übereinstimmt, was natürlich eine Grundvoraussetzung für ein reales Stickstoffpotential ist.

Einige Jahre später begann man nach und nach immer mehr Informationen aus *Ab-Initio*-Rechnungen zu nutzen. Berns und van der Avoird [53] führten 1980 SAPT-(Symmetry Adapted Many Body Perturbation Theory)-Rechnungen 1. Ordnung, sowie einige Vergleichsrechnungen 2. Ordnung, an Stickstoff für kleine und mittlere Abstände durch. Sie verwendeten die HF-Wellenfunktionen der Monomere als Referenzzustand. Für die langreichweitigen Multipol- und Dispersionswechselwirkungen verwendeten sie die semiempirischen Ergebnisse von Mulder [54], da diese deutlich realistischere Ergebnisse lieferten als reine *Ab-initio*-Rechnungen. Sowohl ein Site–Site-Modell als auch eine Entwicklung in Kugelflächenfunktionen konnten die *Ab-initio*-Ergebnisse ähnlich gut reproduzieren. Es wurden einige Eigenschaften der festen Stickstoff-Phasen mit diesem Potential berechnet, welche gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigten. Die stabilste Geometrie ist eine gekreuzte (X-Struktur) mit $E(90; 90; 90; 3, 5 \text{ \AA}) = -1, 5$ kJ/mol. Ergebnisse für den 2. Virialkoeffizienten weichen systematisch von den experimentellen Daten ab.

Aufgrund der genannten Schwächen der bis dahin existierenden Potentiale entschlossen sich Ling und Rigby ein neues Potential mit dem Ziel zu entwickeln, daß es das richtige Grenzverhalten aufweist und mit allen experimentellen Befunden vereinbar ist. Die Autoren selbst sind der Meinung, daß sie diesem Ziel ein Stück näher gekommen sind, es aber noch nicht erreicht haben. Sie verwendeten für große Abstände wieder die Ergebnisse von Mulder, führten aber frei anpaßbare Damping-Funktionen ein, um dem Potential mehr Flexibilität im Bereich der Minima zu geben. Für kleine Abstände wurden HF-SCF-Rechnungen durchgeführt und zur Anpassung eines Site–Site-Modells mit exponentieller Repulsion benutzt. Die Parameter der Damping-Funktionen wurden an 2. Virialkoeffizienten und Gittereigenschaften von α -N₂ bei 0 K angepaßt. Bei den Feststoff-Rechnungen wurden auch Dreikörper-Dipol–Dipol–Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigt. Stabilste Struktur ist eine X-Struktur $E(90; 90; 90; 3, 6) = -1, 282$ kJ/mol, dicht gefolgt von einer verschobenen parallelen Anordnung $E(55; 55; 0; 3, 87) = -1, 277$ kJ/mol.

Böhm und Ahlrichs [55] versuchten 1985 ein erstes Stickstoffpotential rein

quantenmechanisch zu entwickeln. Sie verwendeten dazu ein „coupled pair functional“ (cpf), eine *size consistent* Modifikation des CISD-Verfahrens mit einer aus *s*-, *p*- und *d*-Funktionen bestehenden Basis, einige Kontrollrechnungen wurden auch mit einer Basis durchgeführt, die eine zusätzliche *f*-Funktion enthält. Sie verzichteten auf eine Korrektur des *basis set superposition error*, weil sie damals glaubten, die *Counterpoise*-Methode würde den Effekt überkompensieren und hofften auf eine gegenseitige Aufhebung von Fehlern. Ein 2-Site-Modell mit exp-6-Wechselwirkungen und 3 Ladungen wurde benutzt, um die für 46 Geometrien berechneten Energien wiederzugeben (Modell A). Eine mittlere quadratische Abweichung von $38 \mu E_h$ zwischen den berechneten Daten und dem angepaßten Modell zeigt, daß dies nur mit mäßigem Erfolg gelang. Experimentelle 2. Virialkoeffizienten konnten mit diesem Modell ohne Quantenkorrektur erst annähernd reproduziert werden, nachdem der attraktive Teil des Potentials mit 1,12 multipliziert wurde, also um 12% „verstärkt“ wurde (Modell B). Bei beiden Modellen (A + B) sind die T- und die CP-Struktur am stabilsten (beide Strukturen etwa -1,23 KJ/mol bei Modell B); die X-Struktur liegt bei einer Energie von etwa -1 kJ/mol.

Mit beiden Potentials wurden MD Simulationen von Stickstoff bei 77 K und $0,808 \text{ g/cm}^3$ durchgeführt. Der experimentelle Strukturfaktor und der Selbstdiffusionskoeffizient wurden von beiden Modellen gut wiedergegeben, bei der inneren Energie ist die Übereinstimmung deutlich schlechter, wobei der experimentelle Wert zwischen den Werten der beiden Modelle liegt. Der simulierte Druck weicht um Größenordnungen vom experimentellen ab.

Im Jahre 1986 wurde das Potential von Berns und van der Avoird noch einmal von van der Avoird et. al. überarbeitet [56]. Sie verwendeten statt der semi-empirischen langreichweitigen Wechselwirkungen von Mulder neue, mit einer zeitabhängigen gekoppelten Hartee-Fock-Methode von Visser [57] berechnete langreichweitige Wechselwirkungen. Für die repulsiven Wechselwirkungen wurden wieder SAPT Rechnungen mit HF-Monomerwellenfunktionen, diesmal aber mit einer größeren Basis und für mehr Geometrien, durchgeführt. Die Autoren benutzten die Damping-Funktionen von Tang und Toennies [58], deren Parameter sie aus den Parametern der exponentiellen Repulsion berechneten, also nicht an experimentelle Daten anpaßten. Vergleiche der mit diesem Potential berechneten, quantenkorrigierten 2. Virialkoeffizienten mit experimentellen Werten zeigen, daß das Potentialminimum zu flach ist (der Beitrag der Quantenkorrektur entspricht bei niedrigen Temperaturen etwa dem experimentellen Fehler der Messdaten und geht mit steigenden Temperaturen schnell gegen 0). Die Autoren schreiben diese Abweichungen in erster Linie den repulsiven Wechselwirkungen zu, eine Umskalierung mit 2 Parametern, die zu einer etwa 20% niedrigeren Repulsion führt, erlaubt es, die experimentellen Virialkoeffizienten innerhalb der experimentellen Fehler wiederzugeben. Es wurde eine ganze Reihe von Feststoffeigenschaften berechnet, bei denen sich ordentliche bis sehr gute Übereinstimmungen zum Experiment zeigten.

Einige Jahre später, 1998, wurde dieses Potential erneut überarbeitet [59], da neuere Daten des 2. Virialkoeffizienten und von N_2 - N_2 -Streumessungen vorlagen, die nicht mit dem alten Potential vereinbar waren. Die neuen Daten führten zu einer geringfügigen Verstärkung der Dispersionsattraktion und zu einer leichten Vergrößerung des repulsiven Durchmessers. Die Übereinstimmung des neuen Potentials mit anderen experimentellen Daten ist meist ähnlich wie oder leicht besser als beim Original. Das neue Potential zeigt ein globales Minimum mit $E(49; 50; 0; 4, 0\text{Å}) = -150 \text{ K} \hat{=} 1, 25 \text{ kJ/mol}$.

1997 verwendeten Stallcop und Partridge [60] erstmals *Ab-initio*-Verfahren, die auch die Elektron-Elektron-Korrelation berücksichtigen, für die Berechnung eines Stickstoffpotentials. Sie führten verschiedene Rechnungen, alle mit dem CCSD(T)-Verfahren, aber drei verschiedenen Basissätzen, durch. Die eigentlichen Rechnungen wurden mit dem Basissatz BS1, der aus den *spd*-Funktionen des *aug-cc-pVQZ*-Basissatz besteht, durchgeführt. Dieser Basissatz enthält also Basisfunktionen mit den gleichen Nebenquantenzahlen wie ein *aug-cc-pVDZ*-Basissatz, aber jeweils 2 Basisfunktionen mit höheren Hauptquantenzahlen. Die Autoren berichten, daß die weggelassenen Funktionen nur einen kleinen Energiebeitrag ausmachen. Es ist jedoch anzumerken, daß durch dieses Vorgehen die Korrelationskonsistenz und somit die Extrapolierbarkeit der Basen verloren geht. BS2 besteht aus einer *cc-pVQZ*-Basis + diffusen *spd*-Funktionen oder anders gesagt dem *aug-cc-pVQZ*-Basissatz ohne diffuse *f*- und *g*-Funktionen. Der dritte Basissatz, BS3, besteht aus dem *cc-pV5Z*-Basissatz ohne *h*-Funktion plus diffuse *spd*-Funktionen. Die beiden größeren Basissätze wurden für einzelne Kontrollrechnungen verwendet. Die *Ab-initio*-Rechnungen wurden in erster Linie für den repulsiven Bereich verwendet, für die Dispersionswechselwirkung wurden semiempirische Koeffizienten von Zeiss und Meath [61], die mit Damping-Funktionen von Tang und Toennies kombiniert wurden, verwendet. Die repulsive Wechselwirkung wurde in Kugelflächenfunktionen entwickelt und an experimentelle 2. Virialkoeffizienten angepasst, um diese wiedergeben zu können. Das neue Potential hat eine etwas ausgeprägtere Anisotropie als das Potential von van der Avoird und Mitarbeitern. Mit weiteren experimentellen Daten wurde das Potential noch nicht verglichen.

Der Überblick über existierende Literatur zu Stickstoffpotentialen zeigt, wie der Einfluß der Quantenmechanik auf die Entwicklung der Potentiale im Laufe der Zeit zugenommen hat. Es ist jedoch noch nicht untersucht worden, welche Genauigkeit mit **reinen** *Ab-initio*-Potentialen erreicht werden kann, wenn man zu ihrer Berechnung hochkorrelierte Methoden einsetzt und versucht, Basissatzfehler durch Extrapolationsmethoden zu minimieren. Daher soll dies hier getan werden.

4.1.2 Simulationen

Eine der ersten Simulationsarbeiten über Stickstoff stammt von Barojas, Levesque und Quentec [62] von 1973. Es wurde ein 2-Site-LJ-Modell ohne Quadrupol

verwendet, um zu zeigen, daß man mit einem solchen einfachen Modell alle untersuchten physikalischen Phänomene erhalten kann. Es wurden die innere Energie, der Druck, der statische Strukturfaktor und zeitabhängige Autokorrelationsfunktionen berechnet. Die Parameter ϵ , σ und der Abstand L der Zentren wurden an experimentelle Stickstoffdaten angepaßt, was eine fast quantitative Wiedergabe der Thermodynamik und Struktur von Stickstoff erlaubt.

Die im Kapitel 4.1.1 beschriebenen Potentiale von Cheung und Powles wurden auch für MD-Simulationen verwendet [35, 49]. Für die thermodynamischen Eigenschaften, den Strukturfaktor und die Selbstdiffusionskonstante wurde eine exzellente Übereinstimmung mit dem Experiment festgestellt, für Orientierungskorrelationsfunktionen nur eine mäßige. Vor allem beim Strukturfaktor bringt die Hinzunahme des Quadrupolmoments eine spürbare Verbesserung.

Weis und Levesque [63] führten zur selben Zeit MD-Simulationen mit einem 2-Site-LJ-Modell und einem isotropen LJ-Modell durch, um den Einfluß dieser beiden Modelle auf den intermolekularen Strukturfaktor zu untersuchen. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß faßt kein Einfluß vorliegt und man daher aus experimentellen Messungen des Strukturfaktors einer fluiden Phase von Stickstoff, genau wie aus dem 2. Virialkoeffizienten, keine Informationen über die Anisotropie des Potentials gewinnen kann.

Von Streett und Gubbins existiert ein interessanter Review-Artikel über Simulationen an linearen Molekülen [37]. In diesem Artikel werden verschiedene Modelle, Simulationstechniken und Vergleiche zwischen experimentellen Stickstoffdaten und Stickstoffsimulationen beschrieben.

Eine weitere Arbeit (Yogi, [64]) beschäftigte sich 1995 mit der Simulation eines 2-Site-LJ-Stickstoff-Modells. Es wurden die Paarkorrelationsfunktion, winkelabhängige Korrelationsfunktionen, der Strukturfaktor, Autokorrelationsfunktionen und Selbstdiffusionskonstanten berechnet.

Kriebel und Mitarbeiter führten 1996 NVT- und NPT + Testpartikel-Simulationen mit einem 2-Site-LJ-Modell für Stickstoff durch [65]. Sie paßten die Parameter ϵ und σ an VLE-Daten an und fixierten die Länge des Moleküls auf $L = 1/\sigma$. Die mit diesen Parametern berechneten pVT -Daten und inneren Energien stimmen gut mit den mit einer Jacobsen-Zustandsgleichung berechneten Daten überein.

4.2 Kohlenmonoxid

4.2.1 Wechselwirkungspotentiale

Im Unterschied zu Stickstoff oder den Edelgasen wie Neon und Argon, finden sich in der Literatur nur recht wenige Arbeiten über das Wechselwirkungspotential von Kohlenmonoxid.

Ein erstes, einfaches Potentialmodell wurde 1960 von Kohin [66] sowohl für

Stickstoff als auch für CO vorgeschlagen. Es besitzt $D_{\infty,h}$ -Symmetrie und basiert auf einem Punktquadrupol für die elektrostatischen Wechselwirkungen, einer Dipol–Dipol-Dispersionswechselwirkung, die die anisotrope Polarisierbarkeit berücksichtigt sowie einer Site–Site- r^{-12} -Repulsion, die in Kugelflächenfunktionen entwickelt wurde. Das Potential wurde benutzt, um die gehinderte Rotation im CO-Kristall zu untersuchen. Der gesamte Ansatz, bestehend aus Potential und Vereinfachungen bei den Rechnungen, stellte sich jedoch als wenig erfolgreich heraus.

In den 80er Jahren erstellten Fracassi et. al. [67,68] verfeinerte CO-Potentiale, und zwar ebenfalls, um Berechnungen zu Rotationen im Kristall sowie zur Gitterdynamik durchzuführen. Sie benutzten 3 Punktladungen, die sowohl das Dipol-, Quadrupol-, Oktupol- als auch Hexadekapolmoment (alle auf SCF-Level berechnet) wiedergeben. 3 Sites mit exponentieller Repulsion (an SCF-Daten angepaßt) und Dipol–Dipol-, Dipol–Quadrupol- sowie Dipol–Oktupol- und Quadrupol–Quadrupol-Dispersion vervollständigen das Potential. Das Modell ermöglicht eine gute Wiedergabe der Sublimationsenergie und der IR- und Ramanspektren von festem Kohlenmonoxid.

Anschließend wurden noch 2 weitere Potentiale veröffentlicht, die beide auf ähnlichen Daten beruhen und die auch zur Berechnung von 2. Virialkoeffizienten eingesetzt wurden. Das erste dieser beiden Potentiale stammt von van der Pol et. al. [69]. Es beruht auf SCF-Daten für den repulsiven Bereich, die in Kugelflächenfunktionen entwickelt wurden. Multipole werden bis zum 32-Pol berücksichtigt. Es wird das experimentelle Dipolmoment verwendet, da das SCF-Verfahren, das für die anderen Multipolmomente verwendet wird, ein Dipolmoment mit falschem Vorzeichen liefert. Die anisotropen Dispersionskoeffizienten wurden mittels Mehrkörperstörungstheorie berechnet, während Induktionswechselwirkungen vernachlässigt wurden. Die Autoren bevorzugten Kugelflächenfunktionen für alle Beiträge, da diese für die meisten analytischen Rechnungen am bequemsten sind. Das Potential gibt die gemessenen 2. Virialkoeffizienten im gesamten Temperaturbereich innerhalb der experimentellen Fehler wieder. Die gleiche Gruppe entwickelte mit dem gleichen Verfahren auch ein Potential für Stickstoff, das die Virialkoeffizienten erst nach Skalierung mit einem empirischen Faktor wiedergibt [56]. Daher, und aufgrund der Tatsache, daß lediglich SCF-Daten für den repulsiven Bereich verwendet wurden, kann man davon ausgehen, daß die gute Wiedergabe der 2. Virialkoeffizienten auch auf das gegenseitige Aufheben verschiedener Fehler, die noch in dem Potential enthalten sind, zurückzuführen ist.

1998 wurde das Potential von van der Pol et. al. von Meredith und Stone [70] überarbeitet. Das Ziel war es, die Wiedergabe der thermisch erreichbaren Regionen des Potentials zu verbessern, um Diffusion-Monte Carlo-Simulationen durchzuführen. Dazu wurden die SCF-Daten von van der Pol im niedrigen und mittleren Energiebereich mittels eines winkelabhängigen Site–Site-Potentials repräsentiert, auf 3 Zentren verteilte Multipole und neue Dispersionskoeffizien-

ten verwendet sowie die Induktion mit berücksichtigt. Mit dem neuen Potential können die experimentellen Virialkoeffizienten ebenfalls innerhalb der experimentellen Fehler wiedergegeben werden, und die stationären Punkte sind praktisch identisch, aber dennoch zeigen beide Potentiale an einzelnen Stellen der Hyperfläche Abweichungen voneinander von bis zu 50%. Es wurde festgestellt, daß der Einfluß der Induktionswechselwirkung bei CO vernachlässigbar klein ist. Die Autoren gehen davon aus, daß ihr Potential durch weitere spektroskopische Daten noch verbessert werden kann und die CO–CO-Wechselwirkung ein interessantes Beispiel zum Testen der Grenzen von *Ab-initio*-Berechnungen darstellt.

4.2.2 Simulationen

In der Literatur sind recht wenige Arbeiten über MC- und MD-Simulationen an fluiden Phasen von Kohlenmonoxid zu finden. Fracassi und Mitarbeiter [71] führten 1986 MD-Simulationen an CO-Kristallen und in der flüssigen Phase mit einem von ihnen zuvor veröffentlichten Potential [67] durch. Sie verglichen die Stabilität verschiedener fester Phasen und berechneten die Selbstdiffusionskonstanten von CO in der flüssigen Phase. Ihre Rechnungen ergeben ein „semi-quantitatives“ Bild des Phasendiagramms der festen Phase von Kohlenmonoxid.

1997 wurde der Einfluß der Multipol-Induktion auf das entfernte Infrarot-Spektrum von CO in flüssigem Argon von Medina et. al. mittels MD-Simulationen untersucht [72].

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Konstruktion eines neuen N_2 -Potentials

Bei den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Potentialen fällt auf, daß in den letzten Jahren immer mehr quantenmechanische Daten bei der Entwicklung der Potentiale einfließen, aber bis jetzt noch kein zufriedenstellendes Potential allein mit Hilfe der Quantenmechanik berechnet wurde. Da inzwischen Coupled-Cluster-Rechnungen mit mittelgroßen Basissätzen möglich sind und zugleich ein praktikables Extrapolationsverfahren für die Basissätze existiert, soll hier ein reines *Ab-initio*-Potential konstruiert werden. Dabei werden natürlich alle grundlegenden Erkenntnisse, z. B. über das Grenzverhalten, entsprechend dem heutigen Stand der Forschung, berücksichtigt.

5.1.1 Quantenmechanische Berechnung von Energiepunkten auf der Potentialhyperfläche

Die entscheidenden Kriterien bei quantenmechanischen Rechnungen sind immer die Wahl der Methode zur Berücksichtigung der Korrelation und die Wahl des Basissatzes. Voruntersuchungen zeigten, daß es mit den zur Verfügung stehenden Rechnern möglich war, MP2-Rechnungen mit einem *aug-cc-pVQZ*-Basissatz oder CCSD(T)-Rechnungen mit einem *aug-cc-pVTZ*-Basissatz durchzuführen. Aufgrund der Ergebnisse bei Edelgasen, der Möglichkeit, eine exponentielle 3-Punkte-Extrapolation durchzuführen und der Tatsache, daß bei Stickstoff nicht nur Dispersionswechselwirkungen, sondern auch induktions- und elektrostatische Wechselwirkungen vorliegen, die mit dem MP2-Verfahren gut beschrieben werden, wurde erwartet, daß die Kombination MP2/*aug-cc-pVQZ* die besten Ergebnisse liefert. Es zeigte sich jedoch, daß die N_2 - N_2 -Wechselwirkung einer der Fälle ist, bei denen die MP2-Korrektur die Elektronenkorrelation weit überschätzt und nur zu Ergebnissen von sehr mäßiger Genauigkeit führt (genauer s. Kap. 5.1.3).

Aus diesem Grund wurden anschließend noch CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*-Rech-

nungen durchgeführt, da Coupled-Cluster-Rechnungen deutlich robuster bei problematischen Fällen als MP_n -Rechnungen sind. Außerdem hat sich inzwischen die 2-Punkte- r^{-3} -Extrapolation durchgesetzt, so daß auch mit dem Coupled-Cluster-Verfahren eine Extrapolation zum Basissatzlimit möglich war.

Als nächstes mußten die Konfigurationen festgelegt werden, für die die Energien berechnet werden sollten. Zur Charakterisierung der Konfigurationen wurde der Abstand r der Molekülzentren, die Winkel α und β zwischen den Symmetrieachsen der Moleküle und der Verbindungsachse ihrer Zentren, sowie der Azimutwinkel ϕ (s. Anhang A) benutzt. Die Winkel wurden in 45-Grad-Schritten gescannt. Bei völliger Vernachlässigung der Symmetrie hätte dies zu $8^3 = 512$ Winkelkonfigurationen geführt. Durch Ausnutzung der $D_{\infty h}$ -Symmetrie von Stickstoff (Anhang B) ließ sich diese Zahl auf 14 reduzieren. Für alle Konfigurationen wurden dann die Energien für mehrere Abstände berechnet, beginnend bei 10 Å bis in den Bereich der repulsiven Wand. Insgesamt wurden etwa 120 Energiepunkte mit dem CCSD(T)/*aug-cc-pVDZ*- und CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*-Verfahren berechnet. Anschließend wurden diese Energien mit der 2-Punkte- r^{-3} -Methode zum Basissatzlimit extrapoliert (die extrapolierten Energien werden im Folgenden mit CCSD(T)/*aug-cc-pV23Z* bezeichnet). Tabelle E.1 zeigt die Ergebnisse dieser Rechnungen. Das CCSD(T)-Verfahren liefert ohne weiteren Aufwand auch MP2-, MP4(SDQ)- und CCSD-Energien. Daher wurden zu Vergleichszwecken auch für diese Verfahren Potentiale angepaßt und Virialkoeffizienten berechnet (s.u.). Auf die tabellarische Darstellung dieser Daten wird hier aus Platzgründen verzichtet.

Die elektrostatischen Eigenschaften von Stickstoff werden, soweit sie für Simulationen von Interesse sind, in den Tabellen E.2, E.3, E.4 und E.5 zusammengefaßt und mit experimentellen Werten verglichen. In den Tabellen sind die Daten jeweils in den Einheiten der Quelle und in den im GEMC-Programm *gibbs* verwendeten Einheiten angegeben.

5.1.2 Auswahl und Anpassung eines Molekülmodells

Da die angestrebten Simulationen in kartesischen Koordinaten zusammen mit einem Site-Site-Modell am rechenzeiteffizientesten sind, wurde versucht, ein Site-Site-Modell zu entwickeln und zu parametrisieren, das die berechneten *Ab-initio*-Punkte mit guter Genauigkeit wiedergibt. Außerdem wurden Partiaalladungen eingeführt, die das quantenmechanisch berechnete Quadrupolmoment wiedergeben, aber effizienter als ein Punktquadrupol zu behandeln sind. Die ersten Versuche erfolgten mit einem 2-Site-LJ-Potential. Dabei zeigte sich schnell, daß ein solches Modell das berechnete Potential nur sehr grob beschreiben kann. Daher wurde auch das Morse-6-Potential untersucht. Dieses zeigt eine deutlich höhere Flexibilität als das LJ-Potential. Es stellte sich aber heraus, daß 2 Sites nicht ausreichen. Daher wurden auch 3-Site- und 5-Site-Modelle untersucht. Dabei traten gewisse praktische Probleme auf: Wenn über 20 Parameter zu optimieren sind und über 100 Gleichungen gegeben sind, ist der Parameterraum meist

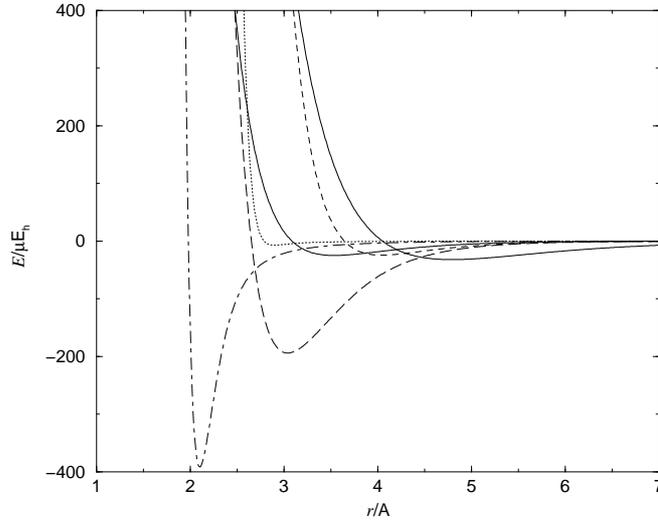


Abbildung 5.1: Site-Site-Wechselwirkungen des N_2 - N_2 -Potentials. Durchgezogene Linie: Zentrum-Zentrum-WW, gepunktete Linie: Zentrum-Innere Site, gestrichelte Linie: Innere Site-Innere Site, langgestrichelte Linie: Zentrum-Äußere Site, gestrichpunktete Linie: Innere Site-Äußere Site und dünne Linie: Äußere Site-Äußere Site.

sehr kompliziert strukturiert, d. h. es gibt sehr viele lokale Minima, und die meisten Minimierungsalgorithmen, die sonst sehr effizient sind (z.B. Marquardt- oder Powell-Verfahren, Gradientenverfahren), „verlaufen“ sich in diesen Minima, wenn die Startwerte nicht bereits im Attraktionsbereich des globalen Minimums liegen. Daher ist es praktisch zwingend, ein Verfahren mit einer stochastischen Komponente einzusetzen. Solche Verfahren sind zwar naturgemäß wesentlich langsamer als die o.g. Verfahren, aber nach einigen Versuchen zeigte sich, daß sich mit dem Simulated-Annealing-Verfahren [39] gute Ergebnisse in akzeptabler Zeit erzielen lassen. Es zeigte sich ferner, daß das 5-Site- dem 3-Site-Modell deutlich überlegen ist, daher wurde dieses für die weiteren Rechnungen ausgewählt. Das komplette Potential-Modell sieht also folgendermaßen aus:

$$E_{SS} = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \left(E_{ij}^{M6} + D^{CC}(r_{ij}) \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (5.1)$$

$$\text{mit } E_{ij}^{M6} = D_{e_{ij}} \left\{ \left(1 - e^{-\alpha_{ij}(r-r_{m_{ij}})} \right)^2 - 1 \right\} + D_{ij}^{M6}(r) \frac{C_{6_{ij}}}{r^6}$$

$$D_{ij}^{M6}(r) = e^{-f_{ij}^d (1-r_g)^2}$$

$$r_g = r / (r_{ij}^d r_{m_{ij}})$$

$$D^{CC} = 1 - e^{-r}$$

Die Parameter f_{ij}^d und r_{ij}^d der Dämpfungsfunktionen wurden nicht optimiert, sondern von so vorgegeben, daß die Umschaltung im Bereich des Potentialmini-

mums erfolgt und die Funktion und ihre Ableitung im gesamten Bereich stetig sind. Ließe man diese Parameter frei anpaßbar, so bestünde die Gefahr, den Umschaltpunkt in unphysikalische Bereiche zu verschieben, was zu unphysikalischen Schwingungen in der Wechselwirkung führen kann. Die gewählten Dämpfungsfunktionen stellen einen vernünftigen Verlauf der Site–Site-Wechselwirkung bis zu Abständen von weniger als einem Ångström sicher. Für noch kleinere Abstände wird die Funktion durch eine große positive Konstante ersetzt, da sie an der Stelle Null immer noch eine Polstelle besitzt. Die Tabellen E.6 und E.7 zeigen alle anpaßbaren und festgelegten Parameter des Potentials für die CCSD(T)/*aug-cc-pV23Z*-Rechnungen.

Abbildung 5.1 zeigt eine graphische Darstellung der einzelnen Site–Site-Wechselwirkungen.

5.1.3 2-Körper-Eigenschaften des Stickstoffpotentials

Da es keine experimentellen Stickstoffpotentiale mit einer solchen Genauigkeit gibt, daß sie sich zweifelsfrei als Referenzpotential eignen würden (so wie es bei Edelgasen möglich ist), werden hier die 2. Virialkoeffizienten berechnet und mit experimentellen Daten verglichen, um erste Informationen über die Qualität des neuen Potentials zu erhalten. Da zweite Virialkoeffizienten $B_2(T)$ auf reinen 2-Körper-Wechselwirkungen beruhen, eignen sie sich gut zur Bewertung eines Paarpotentials. Der zweite Virialkoeffizienten $B_2(T)$ berechnet sich für anisotrope Potentiale ohne Quantenkorrektur nach:

$$B_2(T) = -\frac{N_A}{4} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \left(\exp\left(-\frac{u(r, \alpha, \beta, \phi)}{k_B T}\right) - 1 \right) r^2 dr \sin \alpha d\alpha \sin \beta d\beta d\phi \quad (5.2)$$

Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante.

Die Abbildung 5.2 zeigt mit dem N_2 -Potential berechnete und experimentelle Virialkoeffizienten für Stickstoff sowie zu Vergleichszwecken auch noch aus Potentialen einfacherer Verfahren berechnete Daten, die bei CCSD(T)-Rechnungen „abfallen“. Das CCSD- und das MP4-Verfahren ergeben recht ähnliche Ergebnisse bei ähnlichem Aufwand. In beiden Fällen liegen die berechneten Virialkoeffizienten deutlich höher als die experimentellen, was bedeutet, daß das Potential in beiden Fällen im Ganzen zu repulsiv ist. Überraschenderweise wird die N_2 – N_2 -Wechselwirkung vom MP2-Verfahren stark überschätzt. Es ist bekannt, daß das MP2-Verfahren intramolekulare Bindungsenergien manchmal überschätzt, aber es existiert weniger Erfahrung über das Verhalten dieses Verfahrens bei intermolekularen Wechselwirkungen. Bei dem Edelgas Neon liefern MP2-Rechnungen etwa die Hälfte der Korrelationsenergie. Bei Kohlendioxid ist es mit einem MP2-Potential gelungen, experimentelle Virialkoeffizienten mit guter Genauigkeit wiederzugeben [73], teilweise ist die Übereinstimmung der MP2-Ergebnisse mit dem

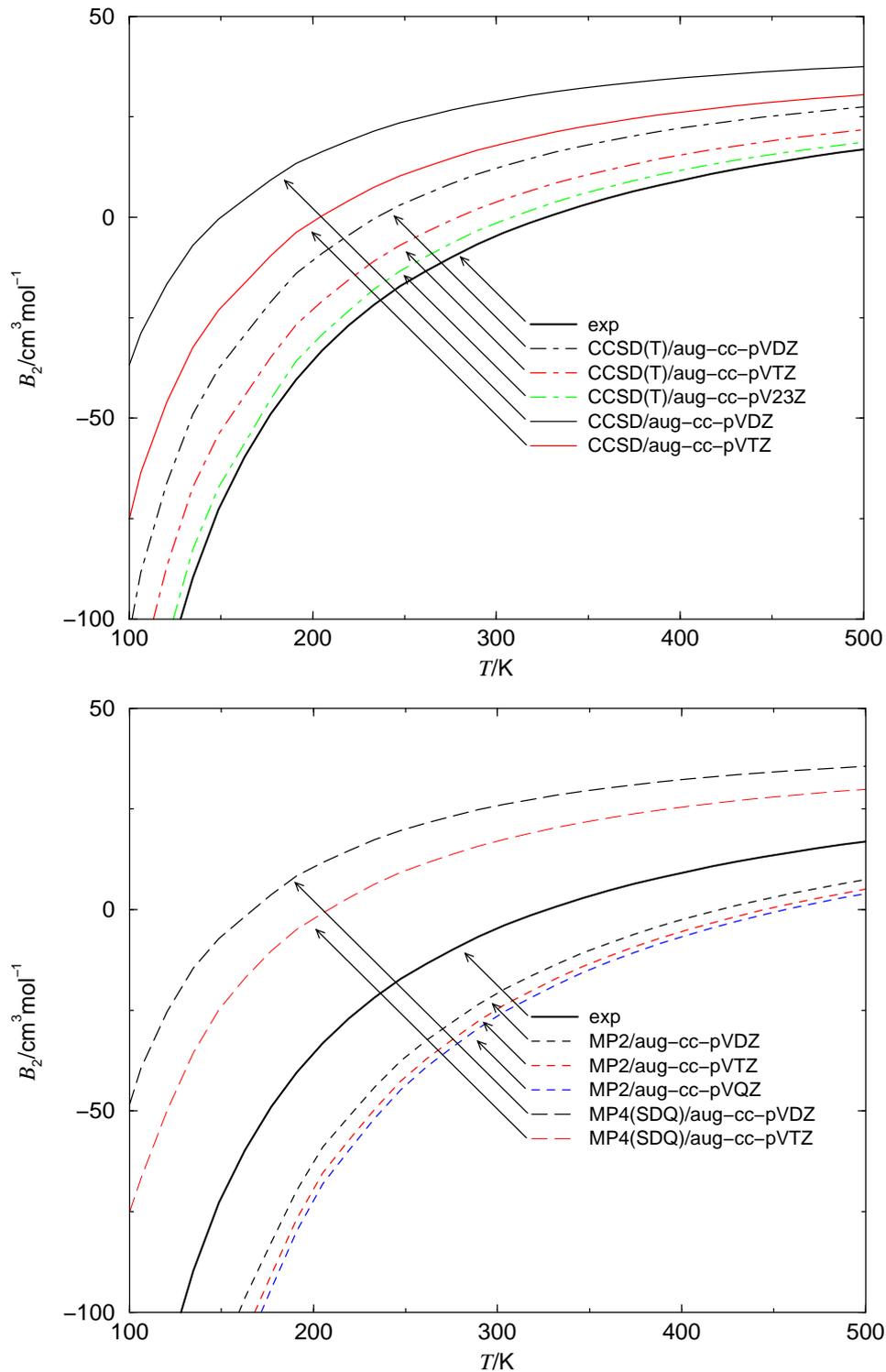


Abbildung 5.2: Zweite Virialkoeffizienten von Stickstoff. Vergleich der experimentellen Daten mit Coupled-Cluster-Daten (oben) sowie mit MP2- und MP4(SDQ)-Daten.

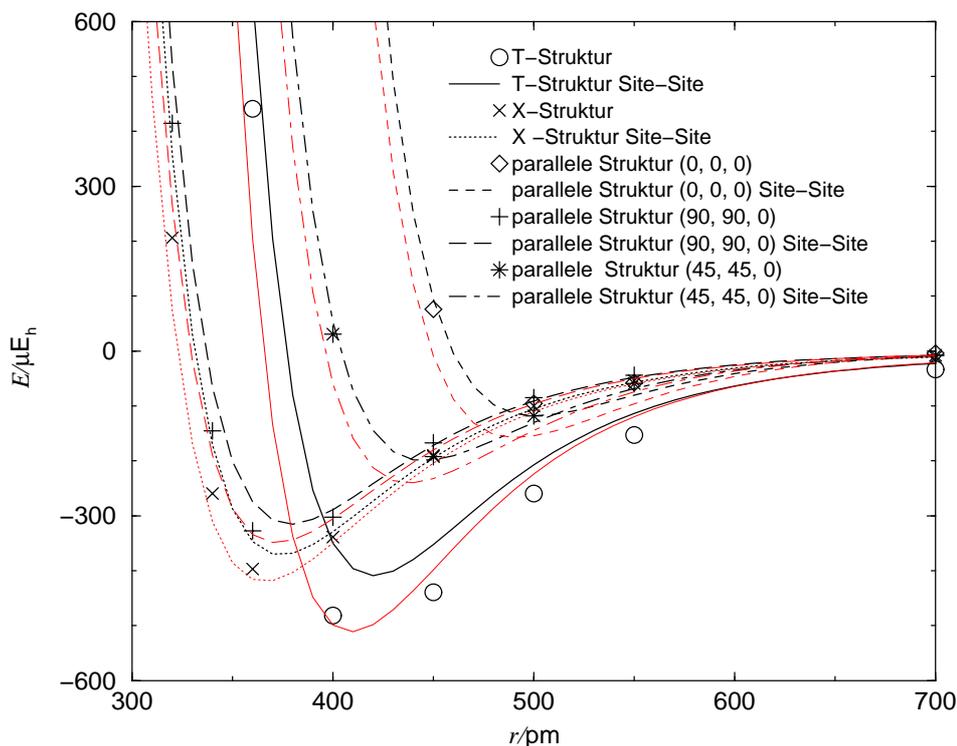


Abbildung 5.3: N₂-N₂-Potential. Symbole stehen für die Ergebnisse der extrapolierten *Ab-initio*-Rechnungen mit dem CCSD(T)/*aug-cc-pV23Z*-Verfahren. Dicke Linien wurden für das 5-Site-Potentialmodell und rote Linien für das umskalierte Potential verwendet.

Experiment sogar besser als bei MP4-Ergebnissen [74]. Diese Ergebnisse deuten an, daß es auch bei intermolekularen Wechselwirkungen Probleme mit der Konvergenz der MP n -Serie geben kann. Daher scheint es sicherer zu sein, wenn irgend möglich das CCSD(T)-Verfahren statt eines MP n -Verfahrens zu verwenden, evtl. sogar mit einer etwas kleineren Basis.

Die Abbildungen zeigen noch einen anderen interessanten Sachverhalt: Beim MP2-Verfahren sind die verwendeten Basissätze schon gut gesättigt, was man an der geringen Differenz der Ergebnisse für verschiedene Basissätze sehen kann. Dies gilt nicht für die anderen Verfahren. Das bedeutet wiederum, daß die Extrapolation noch einen relativ großen Unsicherheitsfaktor birgt und noch wesentlich größere Basen nötig wären, um diesen zu eliminieren.

Um die Genauigkeit des Potentials abzuschätzen, wurde es mit je einem anpaßbaren Parameter für die Größe (r_m) und die Stärke der Wechselwirkung (D_e und c_6) versehen. Eine Verringerung der Größe um 1 % und eine Verstärkung der Wechselwirkung um ebenfalls 1 % führt zu einem Potential, das über den gesamten Temperaturbereich sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Die mittlere quadratische Abweichung (rms) beträgt $0,62 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei

Autor(en)	Geometrie (α ; β ; ϕ ; r)	Energie/kJ mol ⁻¹
Berns und van der Avoird	(90; 90; 90; 3.5Å)	-1,5
Ling und Rigby	(90; 90; 90; 3.6Å)	-1,282
Böhm und Ahlrichs	T und CP Struktur	-1,23
Cappelletti	(49; 50; 0; 4.0Å)	-1,25
Leonhard und Deiters	(90; 90; 90; 4.2Å)	-1,37

Tabelle 5.1: Globale Minima einiger Stickstoffpotentiale.

dem umskalierten und $8,3 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ beim *Ab-initio*-Potential (Tabelle E.8).

Abbildung 5.3 zeigt einige Schnitte durch die Hyperfläche des Stickstoffpotentials. Man erkennt deutlich, daß die Wiedergabe der *Ab-initio*-Punkte noch nicht völlig überzeugen kann. Wenn die Rechenzeit keine wesentliche Rolle spielt, sollte daher ein Site-Site-Modell, bei dem die Sites in Kugelflächenfunktionen entwickelt werden, in Erwägung gezogen werden. Ein Vergleich der globalen Potentialminima für das Potential aus dieser Arbeit und einigen anderen aus der Literatur ist in Tabelle 5.1 zu finden.

5.2 Stickstoffsimulationen

5.2.1 Experimentelle Daten

In den IUPAC-Tabellen [75] ist eine große Menge thermodynamischer Daten von Stickstoff zusammengefaßt. Tabelle E.9 zeigt einige dieser Daten, die für Vergleiche mit den Simulationsergebnissen verwendet werden.

5.2.2 Simulationsergebnisse

Simulationsergebnisse mit dem V23Z-Stickstoffpotential

Mit dem V23Z-Stickstoffpotential wurden einige Simulationen zwischen 70 K und 122 K durchgeführt, um das Phasenverhalten des Modellfluids zu untersuchen. Bei tieferen Temperaturen als 70 K konnten keine Simulationen mehr durchgeführt werden, da die Dichte der flüssigen Phase dann so groß wird, daß kaum noch erfolgreiche Tauschversuche zwischen den Boxen stattfinden. Die obere Grenze des Temperaturbereichs ergibt sich aus den zunehmenden Fluktuationen, wenn man sich dem kritischen Punkt nähert.

Die experimentellen Ergebnisse für den Tripelpunkt und den kritischen Punkt von Stickstoff betragen 63,148 K und 126,2 K.

Die Ergebnisse der Simulationen mit dem V23Z-Potential werden in Tabelle E.10 und den Abbildungen 5.4 und 5.5 zusammengefaßt. Beim Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten fällt eine exzellente Übereinstimmung auf, sowohl bei den Dichten der koexistierenden Phasen, bei den Dampfdrücken als auch bei den Verdampfungsenthalpien. Daher stellt sich die Frage, ob 3-Körper-Wechselwirkungen bei Stickstoff keine Rolle spielen oder ob die hier vorliegende gute Übereinstimmung der Ergebnisse nur zufällig ist (anhand der mit dem V23Z-Potential berechneten 2. Virialkoeffizienten kann man erkennen, daß das Potential nicht attraktiv genug ist, s. Kap. 5.1.3).

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde darauf verzichtet, die statistischen Fehler in die Abbildungen einzutragen, die tabellierten Ergebnisse enthalten jedoch die statistischen Fehler. Dazu wurde jeder Lauf in 10 gleich lange Blöcke unterteilt. Für jede Größe wurden die Mittelwerte für jeden Block und den gesamten Lauf bestimmt. Die größte Abweichung eines Blockmittelwertes von dem dazugehörigen Laufmittelwert wird als Fehler dieser Größe verwendet. Nach diesem Verfahren wurden die Fehler bei allen Simulationen bestimmt.

Bei der Simulation im Gibbs-Ensemble wird die Gleichheit von Druck und chemischem Potential in beiden Boxen durch die Annahmekriterien gewährleistet, ohne daß diese Werte explizit angegeben werden. Zur Kontrolle der Simulationen werden diese beiden Größen mittels Virial bzw. nach dem Widom-Verfahren für beide Boxen berechnet. Sowohl die Drücke beider Phasen als auch die chemischen Potentiale bei Simulationstemperaturen über 80K stimmen innerhalb der statistischen Fehler überein. Dennoch kann man den Simulationsdaten entnehmen,

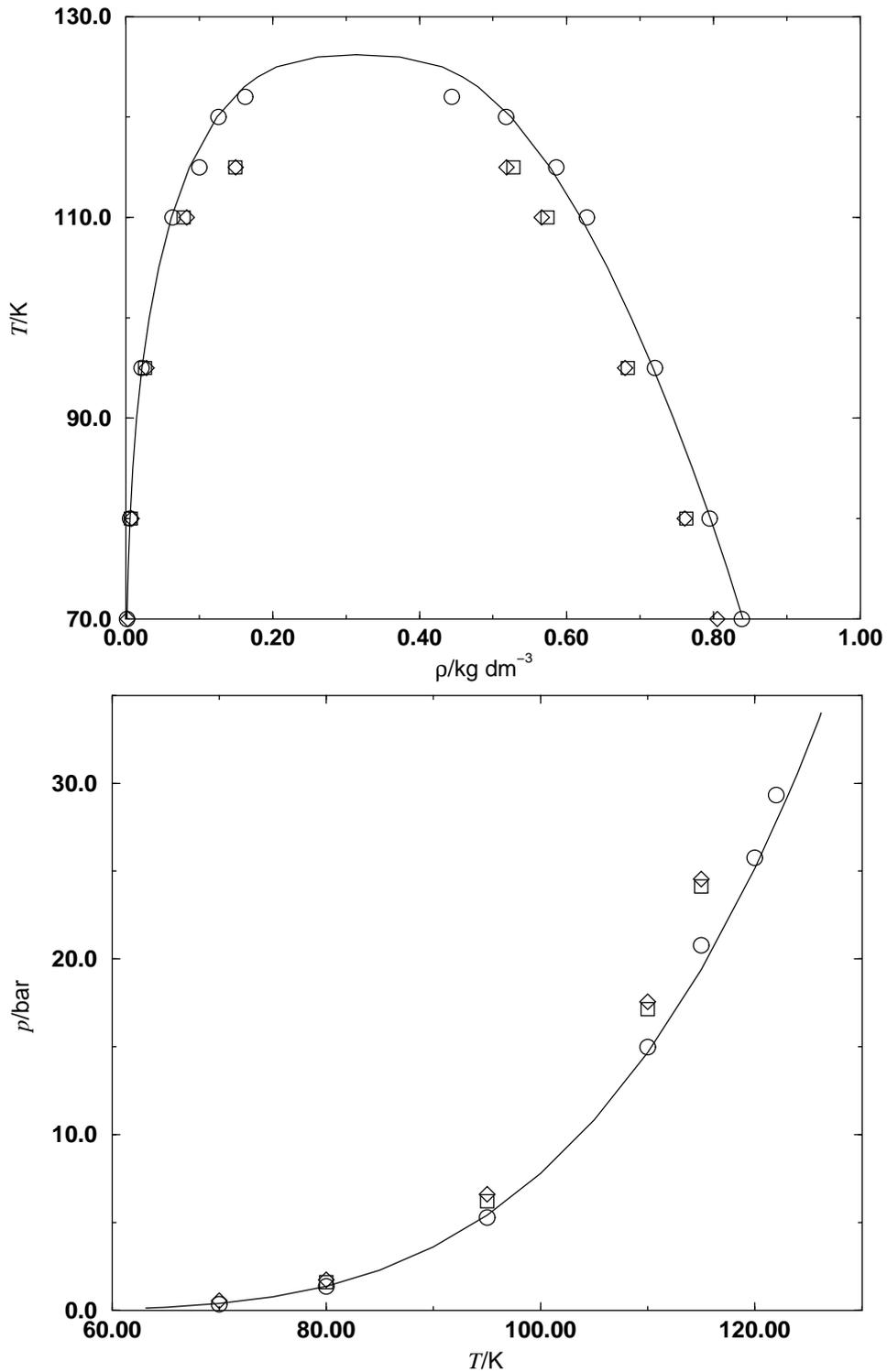


Abbildung 5.4: Das Koexistenzgebiet und die Dampfdruckkurve des Flüssig-Gas-Phasengleichgewichts von Stickstoff. Die Simulationen wurden mit dem V23Z-Potential durchgeführt. — : exp. Daten [75], \circ : *Ab-initio*-Potential, \diamond : *Ab-initio*-Potential + Axilrod-Teller-3-Körper-Term, \square : *Ab-initio*-Potential + Stogryn-Potential.

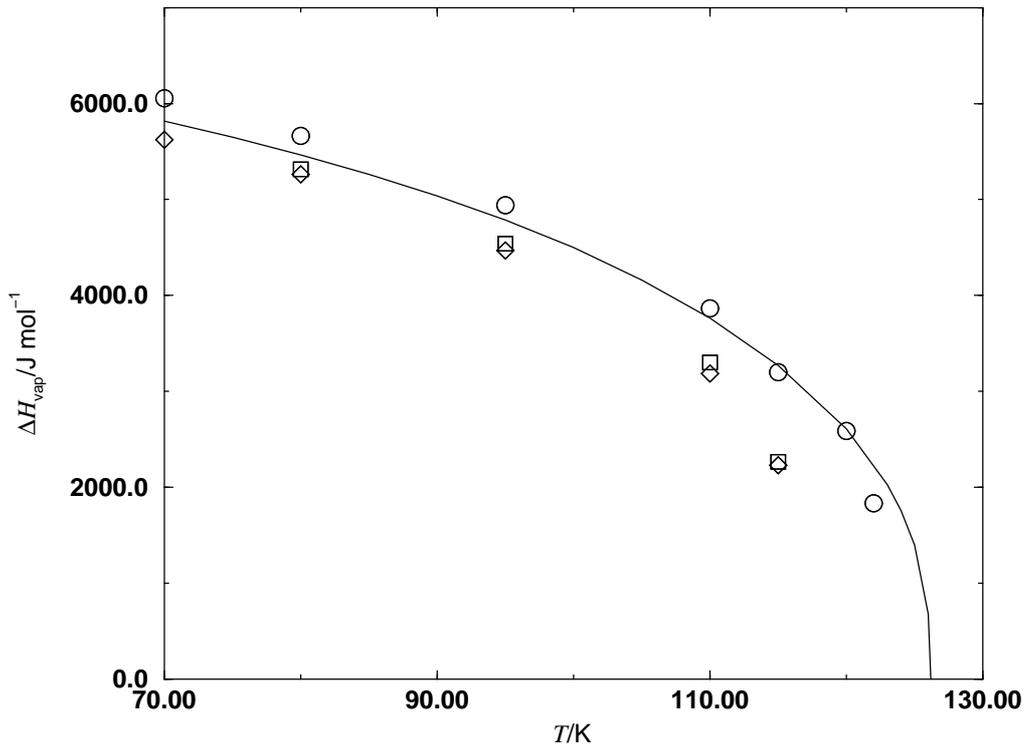


Abbildung 5.5: Verdampfungsenthalpie des Flüssig-Gas-Phasengleichgewichts von Stickstoff. Die Simulationen wurden mit dem V23Z-Potential durchgeführt — : exp. Daten [75], \circ : *Ab-initio*-Potential, \diamond : *Ab-initio*-Potential + Axilrod-Teller-3-Körper-Term, \square : *Ab-initio*-Potential + Stogryn-Potential.

daß der Druck der dichteren Phase im Mittel etwas niedriger als in der Gasphase ist. Dies dürfte auf systematische Fehler zurückzuführen sein. Zum einen führt die endliche Boxgröße zu Fehlern in der Energie und im Virial (die werden zwar durch die Cutoff-Korrekturen verkleinert, doch sind diese Korrekturen natürlich nur Abschätzungen). Da das Virial auf den Druck der dichteren Phase einen wesentlich größeren Einfluß hat als auf die gasförmige, wirken sich systematische Fehler im Virial deutlich stärker auf die flüssige Phase als auf die gasförmige aus. Man kann also davon ausgehen, daß die Ergebnisse der Gasphase immer etwas genauer sind als die der flüssigen Phase. Das trifft sowohl für die statistischen Fehler als auch für die systematischen zu.

Simulationsergebnisse mit dem V23Z-AT-Stickstoffpotential

Die Hinzunahme von 3-Körper-Wechselwirkungen in Form des Axilrod-Teller-Potentials zu dem *Ab-initio*-Potential bewirkt eine Kontraktion des Koexistenzgebiets (d.h. eine Erhöhung der Gasdichte, eine Verringerung der Flüssigkeitsdichte und eine Verringerung der kritischen Temperatur), eine Erhöhung des Dampf-

drucks und eine Erniedrigung der Verdampfungsenthalpie, so wie man es aufgrund der Erfahrungen aus der Anwendung bei Edelgasen erwarten würde (Tabelle E.11 und Abbildungen 5.4 und 5.5). Dies führt zu einer schlechteren Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen, als es ohne das AT-Potential der Fall war. Dies läßt zwei mögliche Schlüsse zu: (1) das AT-Potential alleine gibt ein falsches Bild der 3-Körper-Wechselwirkungen (2) das AT-Potential hat den richtigen Effekt, die Ergebnisse mit dem 2-Körper-Potential sind nur zufällig gut. Die berechneten Virialkoeffizienten stützen die 2. These. Um diese Frage zu klären, wurden weitere Simulationen mit dem umskalierten Stickstoffpotential durchgeführt (s. u.).

Beim Vergleich der Dampfdrücke und chemischen Potentiale der beiden Phasen fällt eine größere Diskrepanz der Dampfdrücke als beim reinen 2-Körperpotential auf. Dies dürfte im wesentlichen am aus Rechenzeitgründen relativ klein gewählten Cutoff-Radius (8 Å) für das AT-Potential und an der unvollständigen Cutoff-Korrektur dieses Potentials liegen. Eine vollständige Berücksichtigung des AT-Potentials sollte eine repulsive Wirkung, vor allem auf den Druck der flüssigen Phase, haben. Eine einzelne Simulation mit einem Cutoff-Radius von 12 Å führte bei verdoppelter Rechenzeit zu einer deutlich verminderten Druckdifferenz zwischen beiden Phasen, die anderen berechneten Größen änderten sich nicht signifikant. Daher ist davon auszugehen, daß die Drücke für die Gasphase gute Näherungen für die Dampfdrücke des untersuchten Systems darstellen. Dieses Problem wirkt sich nicht so stark auf die chemischen Potentiale beider Phasen aus, so daß die Werte für beide Phasen ebenso gut übereinstimmen wie bei Verwendung des 2-Körper-Potentials.

Simulationsergebnisse mit dem V23Z-Stogryn-Stickstoff-Potential

Die Verwendung des anisotropen Stogryn-Potentials statt des isotropen AT-Potentials für die 3-Körper-Wechselwirkungen hat keinen statistisch signifikanten Einfluß auf die untersuchten Eigenschaften des Phasengleichgewichts (s. Tab. E.12). Daher kann auf die aufwendige Verwendung anisotroper 3-Körper-Wechselwirkungen, zumindest bei mäßig anisotropen Molekülen wie Stickstoff, verzichtet werden.

Die im Schnitt größeren statistischen Fehler bei diesen Rechnungen als bei denen mit dem AT-Potential rühren daher, daß hier aus Rechenzeitgründen nur 20 000 statt wie sonst 40 000 Simulationszyklen ausgewertet wurden.

Simulationsergebnisse mit dem V23Z-3-Körper-Induktions-Stickstoff-Potential

Einige Simulationen wurden unter Hinzunahme des 3-Körper-Induktions-Potentials durchgeführt. Es zeigte sich, daß der Beitrag dieses Potentials zur Gesamtenergie bei allen untersuchten Dichten und Temperaturen immer wesentlich klei-

ner als 0,1 % ist. Damit ist der Effekt der 3-Körper-Induktion problemlos zu vernachlässigen. Da sich die Ergebnisse nicht von denen, die ausschließlich auf dem 2-Körper-Potential beruhen, unterscheiden, werden sie hier auch nicht noch einmal angegeben.

Simulationsergebnisse mit dem umskalierten Stickstoffpotential

Die mit dem umskalierten 2-Körper-Potential erhaltenen Ergebnisse liegen außerhalb des experimentellen Koexistenzgebietes, so wie man es von den Edelgasen her für Simulationen mit einem genauen 2-Körper-Potential erwartet (Tabelle E.13 und Abbildungen 5.6 und 5.7).

Simulationsergebnisse mit dem umskalierten + AT-Stickstoffpotential

Die Hinzunahme der AT-Wechselwirkung führt wieder zu einer Kontraktion des Phasendiagramms, was diesmal eine Verbesserung der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bedeutet.

Man erhält mit der Verwendung des umskalierten Potentials + AT-Term fast die gleichen Ergebnisse wie mit dem reinen *Ab-initio*-Potential, allerdings bei wesentlich höherem Aufwand. Dabei darf man jedoch nicht vergessen, daß das *Ab-initio*-Potential alleine nur so gute Ergebnisse liefert, weil sich die fehlende Korrelationsenergie mit den fehlenden Mehrkörper-Effekten aufhebt. Das Wissen, daß die 3-Körper-Dispersions-Wechselwirkung immer repulsiv ist und die Erfahrung, daß CCSD(T)-Rechnungen, selbst mit recht großen Basen, immer geringfügig zu wenig Korrelationsenergie liefern, könnte gezielt genutzt werden, um für technische Anwendungen mit möglichst geringem Aufwand möglichst gute Näherungen zu erzielen. Dabei darf man jedoch nicht die Risiken vergessen, die ein solcher Ansatz birgt.

Um die Ursachen für die verbleibenden Unterschiede zwischen den Simulationsergebnissen mit dem umskalierten Potential + AT-Term und den experimentellen Daten aufzuklären, sind Rechnungen mit extrem großen Basissätzen und detaillierte Untersuchungen der 3-Körper-Wechselwirkungen nötig, die heute noch nicht durchführbar erscheinen.

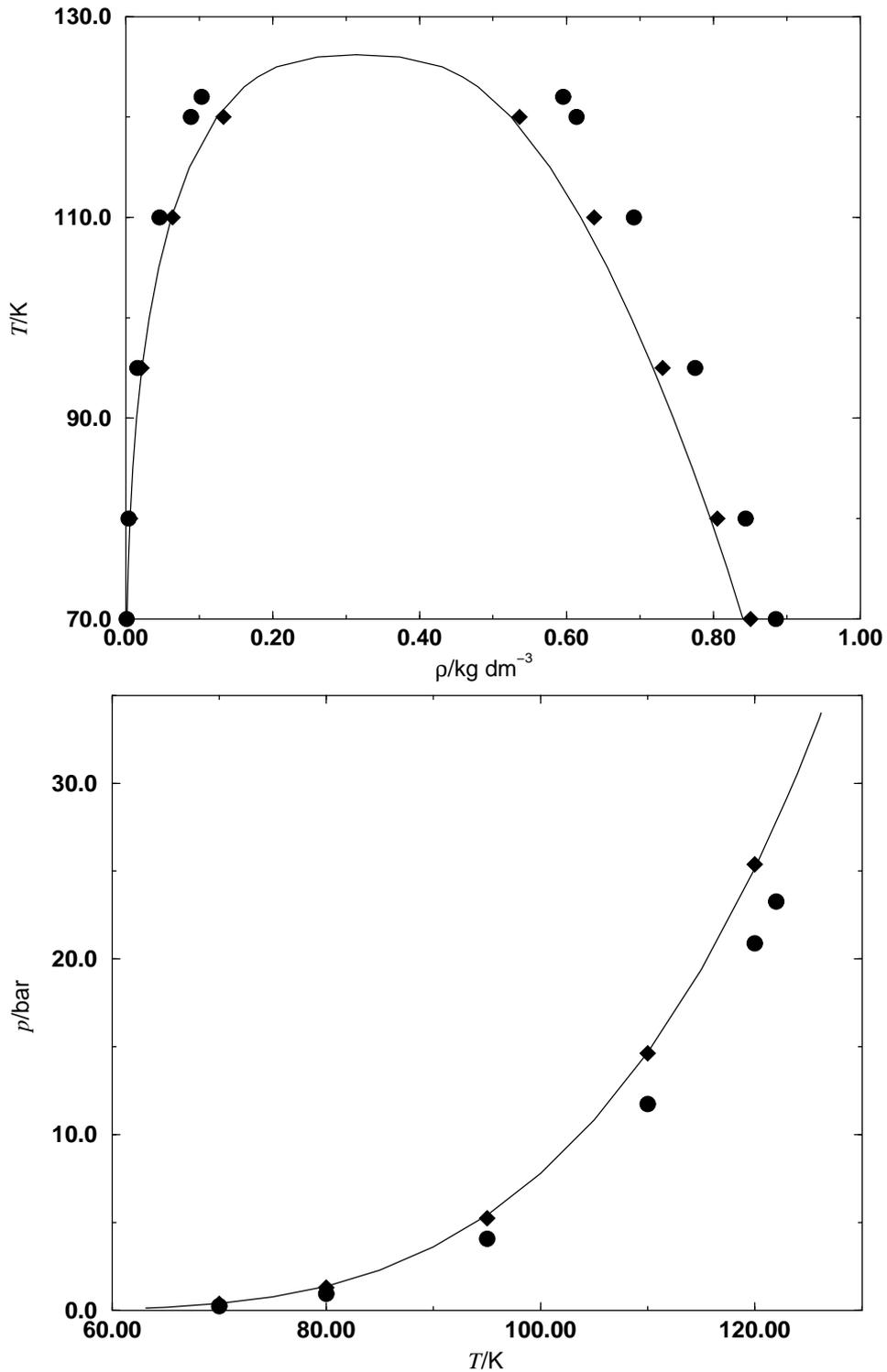


Abbildung 5.6: Das Koexistenzgebiet und die Dampfdruckkurve des Flüssig–Gas-Phasengleichgewichts von Stickstoff. Die Simulationen wurden mit dem umskalierten Potential durchgeführt. — : exp. Daten [75], ●: umskaliertes *Ab-initio*-Potential, ◆: umskaliertes *Ab-initio*-Potential + Axilrod–Teller-3-Körper-Wechselwirkung

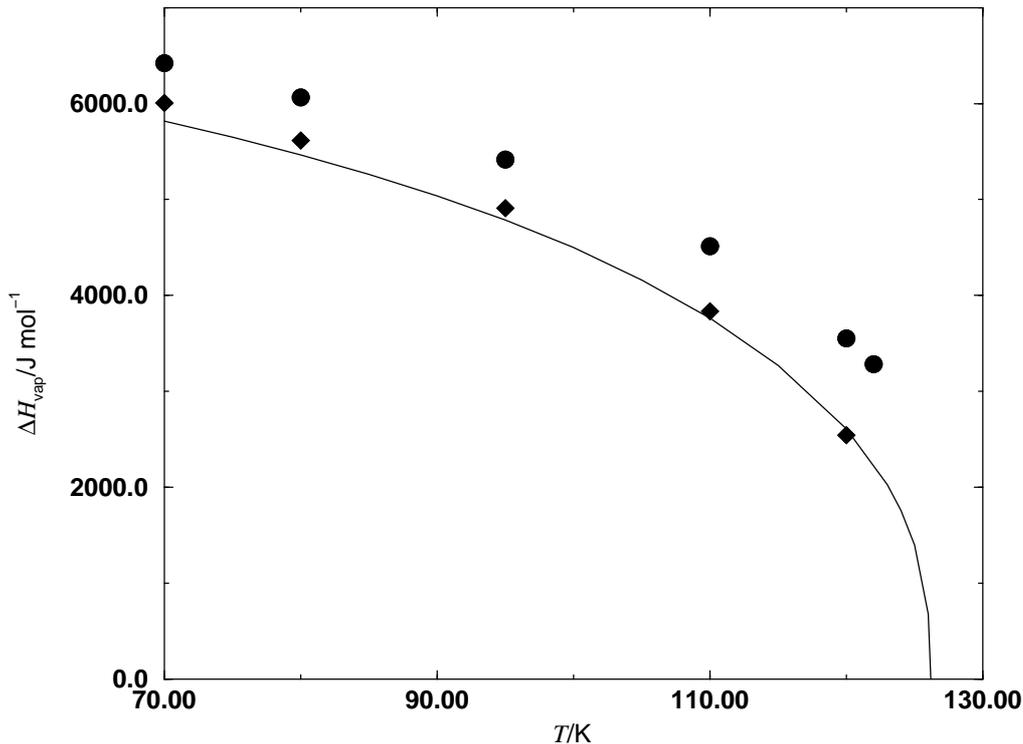


Abbildung 5.7: Verdampfungsenthalpie des Flüssig-Gas-Phasengleichgewichts von Stickstoff. Die Simulationen wurden mit dem umskalierten Potential durchgeführt. — : exp. Daten [75], ●: umskaliertes *Ab-initio*-Potential, ◆: umskaliertes *Ab-initio*-Potential + Axilrod-Teller-3-Körper-Wechselwirkung

5.2.3 Extrapolation der Simulationsergebnisse auf den kritischen Punkt

Entsprechend Kapitel 2.1.6 wurden die Parameter m und T_0 des Gesetzes des geradlinigen Durchmessers an die simulierten Daten angepaßt. Anschließend wurden c und T_c mittels Gl. 2.17 angepaßt. Die kritische Dichte ρ_c wurde dabei aus Gl. 2.16 und T_c erhalten. In beiden Fällen wurden die Parameter so optimiert, daß die mit den Skalierungsgesetzen berechneten Dichten die simulierten möglichst gut wiedergeben.

Die Tabellen 5.2 und 5.3 zeigen die Resultate dieser Anpassungen. Ein graphischer Vergleich der experimentellen, simulierten und extrapolierten Daten ist in Abb. 5.8 zu finden. Interessanterweise zeigt sich für den kritischen Punkt des theoretisch „hochwertigsten“ Potentials, des umskalierten Stickstoff-Potentials einschließlich Axilrod-Teller-Term, eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen kritischen Punkt.

Potential	T_0/K	$m/\text{g cm}^{-3} \text{ K}$	$\text{rms}/\text{g cm}^{-3}$
$\text{N}_2\text{-V23Z}$	0,562228	-0,00200709	0,00710236
$\text{N}_2\text{-V23Z-svk}$	0,569139	-0,00181225	0,00098689
$\text{N}_2\text{-V23Z-AT}$	0,521115	-0,00171108	0,00617553
$\text{N}_2\text{-V23Z-svk-AT}$	0,552581	-0,00182915	0,00159864

Tabelle 5.2: Extrapolation der Simulationsergebnisse auf den kritischen Punkt mittels Skalengesetzen: Parameter m und T_0 des Gesetzes des geradlinigen Durchmessers.

Potential	$\rho_c/\text{g cm}^{-3} \text{ K}$	T_c/K	$\text{rms}/\text{g cm}^{-3}$
$\text{N}_2\text{-V23Z}$	0,31247	124,439	0,0486803
$\text{N}_2\text{-V23Z-svk}$	0,32835	132,868	0,0178339
$\text{N}_2\text{-V23Z-AT}$	0,31590	119,931	0,0232085
$\text{N}_2\text{-V23Z-svk-AT}$	0,32202	126,05	0,0199201
exp.	0,31388	126,2	—

Tabelle 5.3: Extrapolation der Simulationsergebnisse auf den kritischen Punkt mittels Skalengesetzen: Parameter T_c und ρ_c .

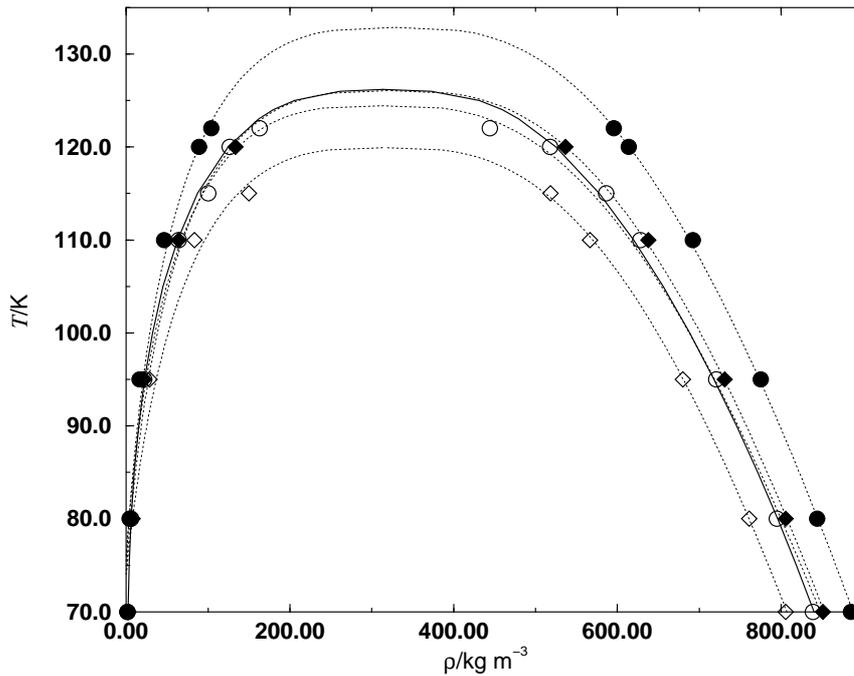


Abbildung 5.8: Extrapolation der Simulationsergebnisse auf den kritischen Punkt mittels Skalengesetzen. — : exp. Daten [75], \circ : *Ab-initio*-Potential, \diamond : *Ab-initio*-Potential + Axilrod-Teller-3-Körper-Term, \bullet : umskaliertes *Ab-initio*-Potential, \blacklozenge : umskaliertes *Ab-initio*-Potential + Axilrod-Teller-3-Körper-Wechselwirkung. Die gepunkteten Linien repräsentieren die mittels der Skalierungsgesetze aus den Simulationsergebnissen erhaltenen Phasendiagramme.

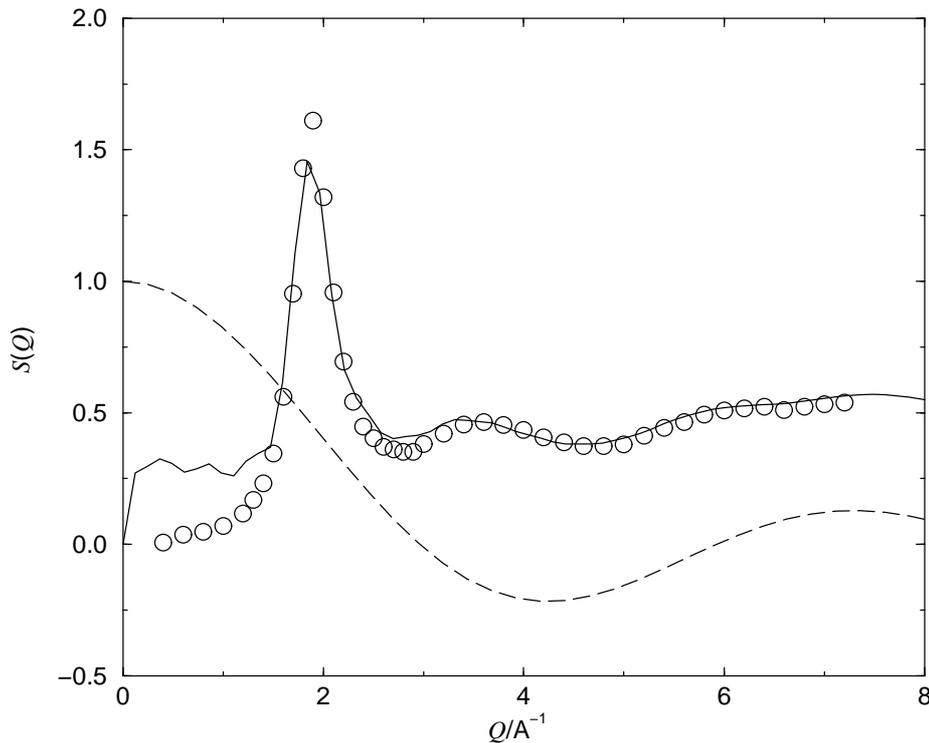


Abbildung 5.9: Der Strukturfaktor von Stickstoff. \circ : exp. Daten [41], $---$: berechneter intramolekularer Strukturfaktor, $---$: $S(Q)$ aus Simulationsdaten (flüssige Phase bei 80 K des N_2 -V23Z-Fluids).

5.2.4 Strukturfaktor von flüssigem Stickstoff

Aus den Paarkorrelationsfunktionen der Simulationen bei 80 K mit dem N_2 -V23Z-*Ab-initio*-Potential wurden die Strukturfaktoren berechnet und Ergebnissen experimenteller Studien an flüssigem Stickstoff gegenüber gestellt.

Beim Vergleich der Daten mit den Neutronenstreuergebnissen von Dore und Mitarbeitern an flüssigem Stickstoff bei 77 K und 1 bar ([41], Abb. 5.9) zeigt sich im ganzen eine recht ordentliche Übereinstimmung, abgesehen vom Bereich sehr kleiner Wellenvektoren. Die Abweichungen in diesem Bereich sind numerische Artefakte der Fourier-Transformation. Das erste Maximum und das erste Minimum sind bei den experimentellen Daten etwas stärker ausgeprägt als bei den Simulationsergebnissen. Allerdings geben die Autoren keine Fehlertoleranzen ihrer Meßwerte an.

Eine Abschätzung der experimentellen Fehler erlaubt eine Arbeit von Clarke und Mitarbeitern [43]. Sie führten Neutronenstreuxperimente an flüssigem Stickstoff, ebenfalls bei 77 K und 1 bar, mit Neutronen unterschiedlicher Wellenlängen durch. Durch Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Serien kann man eine untere Grenze für den Fehler der Messungen abschätzen. In der Abb. 5.10 wurde

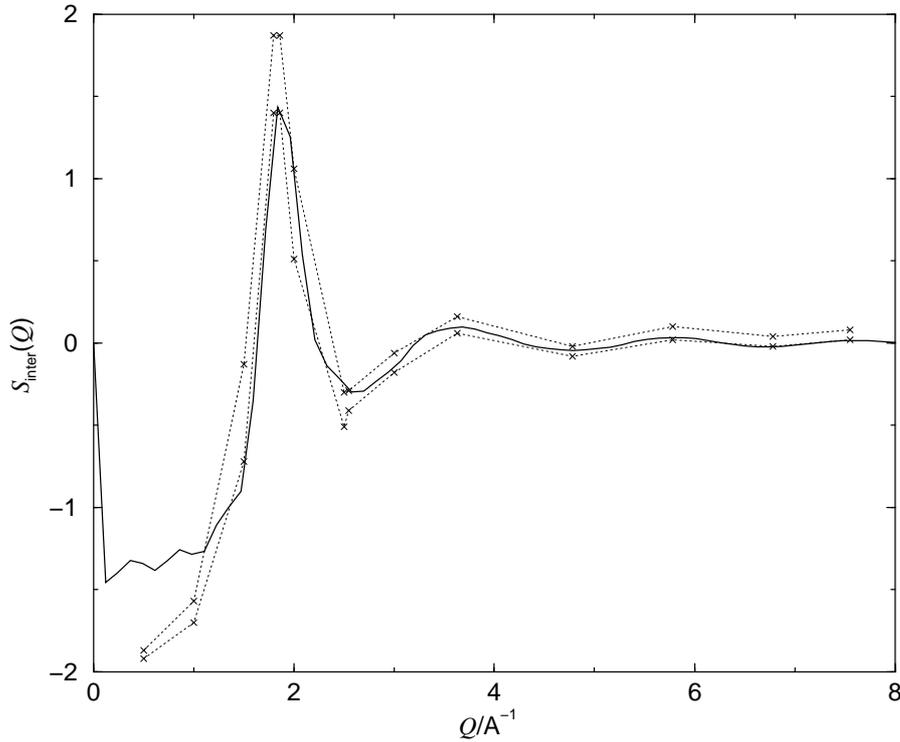


Abbildung 5.10: Der Strukturfaktor von Stickstoff. \dots : exp. Daten [43], die beiden Linien geben etwa den experimentellen Fehlerbereich an, $---$: $S(Q)$ aus Simulationsdaten (flüssige Phase bei 80 K des N_2 -V23Z-Fluids).

für jedes Extremum in der $S(Q)$ -Kurve jeweils der kleinste und der größte der experimentellen Werte der Meßserie eingetragen. Man sieht, daß die simulierten Daten im wesentlichen mit den Experimentellen innerhalb der Meßfehler übereinstimmen.

Die Diagramme zeigen, daß es sowohl experimentell als auch mittels Simulationen nicht einfach ist, präzise Strukturfaktoren zu erhalten. Da aus den Strukturfaktoren begrenzter Genauigkeit nur wenig Informationen gewonnen werden können, werden sie für die anderen Potentiale aufgrund des Aufwandes nicht mehr untersucht.

5.3 Konstruktion eines neuen CO-Potentials

Da die gute Wiedergabe der 2. Virialkoeffizienten durch die beiden in Kapitel 4.2.1 letztgenannten Potentiale zumindest teilweise auf glücklichen Aufhebungen von Fehlern beruht und da Meredith und Stone das CO-Potential zum Testen von *Ab-initio*-Verfahren vorschlagen ([70]), soll in dieser Arbeit ein CO-Potential mit dem Coupled-Cluster-Verfahren erstellt werden. Dieses soll dann mit den bekannten Potentialen und experimentellen Daten verglichen werden, um die Qualität eines solchen Potentials zu beurteilen.

5.3.1 Quantenmechanische Berechnung von Energiepunkten auf der Potentialhyperfläche

Aufgrund der Ergebnisse der Rechnungen bei Stickstoff und der auch bei anderen Systemen festgestellten Probleme der MP_n -Entwicklung wurden bei Kohlenmonoxid direkt Coupled-Cluster-Rechnungen (CCSD(T)) durchgeführt. Es wurden wieder die Basissätze *aug-cc-pVDZ* und *aug-cc-pVTZ* verwendet, um nach einer Korrektur des BSS-Fehlers eine Extrapolation auf das Basissatzlimit durchführen zu können. Wie bei Stickstoff wurden die Winkel in 45-Grad-Schritten untersucht, was jedoch aufgrund der niedrigeren Symmetrie des CO-CO-Systems zu einer deutlich größeren Anzahl an Geometrien – es mußten 39 statt 14 verschiedene Winkelkombinationen untersucht werden – als bei Stickstoff führte (s. Anhang B).

Tabelle E.15 zeigt die mit den verschiedenen Basissätzen berechneten und die extrapolierten Wechselwirkungsenergien. Quantenmechanisch berechnete molekulare Eigenschaften von Kohlenmonoxid im Vergleich mit experimentellen Daten, soweit vorhanden, finden sich in den Tabellen E.16, E.17 und E.18 (elektrostatische Daten) sowie Tabelle E.19 (Bindungslänge).

5.3.2 Auswahl und Anpassung eines Molekülmodells

Für Kohlenmonoxid wurde eine Reihe verschiedener Molekülmodelle untersucht, bis ein akzeptables Modell gefunden wurde. Zuerst wurden, wie bei Stickstoff, Site-Site-Modelle untersucht, um eine einfache und numerisch effiziente Behandlung im Simulationsprogramm zu erlauben; diesmal jedoch von Anfang an mit dem Morse-6-Potential als Site-Site-Potential. Bei Stickstoff wurde (Kap. 5.1.2) schließlich ein 5-Site-Modell, das 6 verschiedene Site-Site-Wechselwirkungen besitzt, als brauchbarer Kompromiß aus Aufwand und Wiedergabequalität der *Ab-initio*-Punkte gewählt. Im Gegensatz dazu ist bei Kohlenmonoxid zu beachten, daß aufgrund der geringeren Symmetrie bei gleicher Anzahl von Sites eine größere Anzahl von Wechselwirkungen nötig ist. Dies führt zu mehr Parametern (s. Tab. 5.4) und das wiederum zu mehr Problemen, diese zu bestimmen.

Aus diesem Grund wurden zuerst 2- und 3-Site-Modelle untersucht. In beiden Fällen wurden 3 Partiaalladungen verwendet, die das *Ab-initio*-Dipol- und

N_{Sites}	N_{WW} bei $D_{\infty h}$	N_{WW} bei $C_{\infty v}$
1	1	1
2	1	3
3	3	6
4	3	10
5	6	15
n	$\begin{cases} \frac{n}{2} \frac{n/2+1}{2} & \text{wenn } n \text{ gerade} \\ \frac{n+1}{2} \frac{(n+1)/2+1}{2} & \text{sonst} \end{cases}$	$n(n+1)/2$

Tabelle 5.4: Anzahl der Site–Site-Wechselwirkungen N_{WW} in Abhängigkeit der Anzahl der Sites N_{Sites} .

-Quadrupolmoment wiedergeben. Da diesmal die von Stickstoff bekannten Probleme mit lokalen Minima in der Objektfunktion schon beim 2-Site-Modell auftraten, wurden diese jetzt etwas genauer untersucht. Dazu wurden Grenzen festgelegt, in denen sich die Parameter sinnvollerweise bewegen sollten. Aus diesem Parameterraum wurden zufällige Parameterkombinationen ausgewählt und als Startwerte sowohl für eine Marquard-Minimierung als auch für eine Minimierung mit dem Simulated-Annealing-Verfahren [39] eingesetzt. Nachdem ein Programm einige hundert solcher Optimierungen durchführte, wurde festgestellt, daß die Optimierungsverfahren in Abhängigkeit der Startparameter verschiedene (lokale) Minima als Lösung finden.

Beim 2-Site Modell, welches für jede Wechselwirkung 4 Parameter des Morse-6-Potentials sowie die Bindungslänge besitzt (also 13 Parameter hat), fanden sich etwa ein Dutzend verschiedene Minima, die alle mehrmals von beiden Optimierungsverfahren gefunden wurden. Es ist also stark davon auszugehen, daß das niedrigste dieser Minima das globale ist und die Funktion im physikalisch sinnvollen Parameterraum auch keine weiteren Minima hat.

Beim 3-Site Modell, das mit 25 Parametern etwa doppelt so viele wie das vorherige Modell besitzt, wurden schon über 100 Minima gefunden, also etwa 10 mal so viele. Da viele Minima nur einmal gefunden wurden, kann man erwarten, daß einige Minima gar nicht gefunden wurden. Möglicherweise wurde das globale Minimum auch nicht gefunden. Die Wiedergabe der quantenmechanisch berechneten Punkte war mit beiden Modellen nicht ausreichend, wie man aufgrund der geringen Anzahl der Wechselwirkungszentren erwarten konnte (s. Tab. 5.5). Ein Modell mit mehr als 3 Wechselwirkungszentren wurde nicht untersucht, weil zu erwarten war, daß die Anzahl der lokalen Minima so stark steigt, daß es in akzeptabler Rechenzeit nicht möglich sein sollte, auch nur ein „gutes“ Minimum zu finden.

Aufgrund der genannten Probleme wurde die Wechselwirkung, oder genauer die Koeffizienten der Morse-6-Funktion, in Kugelflächenfunktionen entwickelt, obwohl diese numerisch aufwendiger als Site–Site-Modelle sind. Prinzipiell kann

Molekülmodell	Parameteranzahl	rms/ μE_h
Site-Site-Modell+Dipol+Quadrupol		
2-Site-Morse-6-Modell	12+1	177
3-Site-Morse-6-Modell	24+1	168
1-Zentrum-Kugelflächenfunktionen-Modell+Dipol+Quadrupol		
$l = 0$	4	405
$l \leq 1$	8	314
$l \leq 2$	20	84
$l \leq 3$	32	61
$l \leq 4$	56	(32)
$l \leq 5$	80	(29)
$l \leq 6$	120	(18)
1-Zentrum-Kugelflächenfunktionen-Modell+Dipol-Hexadekapol		
$l = 0$	4	391
$l \leq 1$	8	307
$l \leq 2$	20	92
$l \leq 3$	32	51
$l \leq 4 \setminus 220 \wedge 311$	48	21
$l \leq 4$	56	(17)
$l \leq 5$	80	(13)
$l \leq 5$	120	(10)
2-Zentren-Kugelflächenfunktionen-Modell+Dipol-Hexadekapol		
$l = 0$	12+1	86
$l \leq 1$	24+1	69
$l \leq 2$	60+1	13

Tabelle 5.5: Überblick über die für Kohlenmonoxid untersuchten Molekülmodelle und die damit erreichten mittleren quadratischen Abweichungen (rms) zu den quantenmechanisch berechneten Wechselwirkungsenergien. Werte in Klammern stehen für unbrauchbare Ergebnisse, s. Text.

man die Entwicklungskoeffizienten der Kugelflächenfunktionen direkt durch Integration der zu entwickelnden Funktion berechnen. Dies bedeutet auch, daß die Hinzunahme weiterer Kugelflächenfunktionen höherer Ordnung die Koeffizienten der bereits vorhandenen Funktionen nicht mehr verändert. Eine Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit wichtigen Eigenschaften von Kugelflächenfunktionen findet sich im Anhang D.

Wenn die zu entwickelnde Funktion nicht in analytischer Form bekannt ist, ist es möglich, die gesuchten Koeffizienten durch numerische Integration zu bestimmen. Dazu muß die Funktion an allen Stützpunkten, die das Integrationsverfahren erfordert, berechnet werden. Das bedeutet für das Wechselwirkungspotential, daß an jedem dieser Punkte eine *Ab-initio*-Rechnung durchgeführt werden müßte.

Da dies einen extremen Rechenaufwand zusätzlich zu den bereits vorhandenen *Ab-initio*-Rechnungen bedeutet hätte, wurde diese Möglichkeit verworfen. Statt dessen wurden die Entwicklungskoeffizienten wieder durch eine Minimierung der quadratischen Abweichung angepaßt. Dabei konnte allerdings so vorgegangen werden, daß zuerst nur ein Koeffizient angepaßt wurde und später schrittweise weitere hinzugenommen wurden. Die bereits vorhandenen Parameter änderten sich dabei nur wenig und die neu hinzugenommenen schienen sinnvolle Werte anzunehmen. Dies ist ein fundamentaler Unterschied zum Site-Site-Modell: fügt man zu einem gegebenen Modell ein weiteres Wechselwirkungszentrum hinzu und übernimmt die restlichen Wechselwirkungsparameter von dem gegebenen Modell, so findet der Minimierer üblicherweise ein sehr schlechtes lokales Minimum.

In der Tabelle 5.5 finden sich auch die Ergebnisse der Entwicklungen in Kugelflächenfunktionen. Im 2. Abschnitt dieser Tabelle sind die Resultate für Kugelflächenfunktion-Modelle mit Dipol- und Quadrupolmoment, also der gleichen Elektrostatik wie bei den Site-Site Modellen, zu sehen. Es zeigt sich, daß mit diesen Funktionen die *Ab-initio*-Punkte ohne Probleme bei der Parameteranpassung gut wiedergegeben werden können, wenn man genügend Entwicklungskoeffizienten und damit Parameter verwendet. Wenn man sich die resultierenden Potentialfunktionen allerdings näher anschaut, stellt man fest, daß die Funktion bei Verwendung höherer Terme so starke Oszillationen zeigt, daß sie Minima (in der Energiefunktion, nicht in der Parameterfunktion) aufweist, die ein mehrfaches der Tiefe der quantenmechanisch gefundenen Minima haben. Ergebnisse für Parameteranpassungen, die solche Probleme zeigen, sind in Tabelle 5.5 in Klammern gesetzt. Interessanterweise treten diese Probleme nicht erst dann auf, wenn das zu minimierende Gleichungssystem überbestimmt ist, sondern schon wesentlich früher. Bei $l = 4$ beinhaltet die Entwicklung 14 winkelabhängige Parameter pro Morse-6-Parameter. Das ist kaum mehr als ein Drittel der 39 verschiedenen Winkelkombinationen, die quantenmechanisch untersucht wurden, und trotzdem treten die Oszillationen, die das Ergebnis unbrauchbar machen, auf. Die minimale mittlere quadratische Abweichung, die mit diesem Ansatz erzielt wurde, beträgt also $61 \mu E_h$. Dies ist deutlich besser als mit den untersuchten Site-Site-Modellen, aber immer noch nicht zufriedenstellend.

In der Literatur [69] finden sich Aussagen, daß bei Kohlenmonoxid höhere Multipole nötig sind, um die Gittereigenschaften des Systems zu reproduzieren. Mit dem Programmpaket *Gaussian98* können Multipole bis zum Hexadekapolmoment berechnet werden. Aus diesen Gründen wurde das Potentialmodell mit fünf Partialladungen versehen, die die ersten Multipolmomente bis zum Hexadekapolmoment wiedergeben. Mit diesem Modell sind vor allem bei den Versuchen mit Kugelflächenfunktionen höherer Ordnung deutlich bessere Ergebnisse als mit dem Modell mit „einfacher“ Elektrostatik zu erzielen. Ab $l = 4$ tritt allerdings wieder das Problem auf, daß es zu unphysikalischen Oszillationen in der Energiefunktion kommt. Da der Schritt von $l = 3$ zu $l = 4$ sechs neue Funktionen einschließt, wurden diese nun einzeln untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Hin-

zunahme der Funktionen 222, 221, 310 und 400 keine Probleme bereitet, die der Funktionen 220 und 311 aber schon (die Funktionen werden mit $l_1 l_2 m$ bezeichnet, eine genauere Beschreibung findet sich im Anhang D). Mit diesem Ansatz wurde also ein minimaler rms von 21 erreicht.

Es ist bekannt, daß Site–Site-Modelle üblicherweise eine gute Beschreibung für Moleküle bei kleinen Abständen darstellen, bei denen Kugelflächenfunktionenmodelle nur schlecht konvergieren, diese aber für große Abstände meist das bessere Modell darstellen. Aus diesem Grund wurde noch ein 2-Site-Modell mit anisotropen Sites untersucht, um die Vorteile beider Modelle zu kombinieren. Außerdem bestand die Hoffnung, daß dieses Modell weniger Probleme bei den Oszillationen bereiten könnte. Der intramolekulare Site–Site-Abstand wurde frei anpassbar gewählt, die inneren Partialladungen wurden auf diesen Sites platziert, die äußeren im doppelten Abstand. Dies hat zur Folge, daß das Modell auch noch höhere Momente als das Hexadekapolmoment besitzt, welche so angepaßt werden, daß die *Ab-initio*-Daten möglichst gut wiedergegeben werden. Mit diesem Modell konnte mit 61 Parametern eine sehr gute Wiedergabe der *Ab-initio*-Daten erreicht werden, ohne daß es zu den problematischen Oszillationen kommt. Daher wird dieses Modell für die Kohlenmonoxid-Simulationen verwendet. Die angepaßten Parameter befinden in Tabellen E.20, E.21 und E.22.

Die Vorfaktoren in den Gleichungen D.5 – D.20 der Kugelflächenfunktionen haben eine Bedeutung für die Normierung der Funktionen. Da ihre Koeffizienten hier frei angepaßt wurden, verlieren sie diese Bedeutung und wurden daher weggelassen. Die zur Berechnung des Potentials verwendeten Terme werden daher hier noch einmal explizit angegeben, damit die Definition der in Tab. E.20 aufgeführten Parameter eindeutig ist.

$$\begin{aligned}
 X(\alpha, \beta, \phi) &= x_{000} \\
 &+ x_{100}(\cos(\alpha) + \cos(\beta)) \\
 &+ x_{200}(3\cos^2(\alpha) - 1 + 3\cos^2(\beta) - 1) \\
 &+ x_{110}\cos(\alpha)\cos(\beta) \\
 &+ x_{111}\sin(\alpha)\sin(\beta)\cos(\phi)
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

Im Laufe der Untersuchungen mit den verschiedenen Potentialmodellen sind noch einige erwähnenswerte Erkenntnisse zustande gekommen:

- Es wurde untersucht, die Induktionswechselwirkung, die genau wie die Multipol–Multipol-Wechselwirkung implizit in den *Ab-initio*-Daten enthalten ist, explizit in das Modell einfließen zu lassen, indem das elektrische Feld der Ladungen des einen Moleküls am Zentrum des anderen berechnet wurde. Mittels der dort lokalisierten anisotropen Polarisierbarkeit konnte dann die Induktionsenergie erhalten werden. Dieses Modell hatte jedoch kaum andere Ergebnisse als das vorherige zur Folge, so daß auf die rechenaufwendige Induktionsenergie verzichtet wurde.

- Das 2-Site-Kugelflächenfunktion-Modell mit $l = 0$ entspricht dem isotropen Site-Site-Modell aus dem ersten Abschnitt der Tabelle 5.5 mit dem Unterschied, daß jetzt fünf Partiaalladungen im Gegensatz zum ersten Modell verwendet werden, das nur drei hatte und damit nur Multipole bis zum Quadrupolmoment reproduzierte. Der rms konnte dadurch von 177 auf $86 \mu E_h$ reduziert werden. Weitere Site-Site-Modelle mit verbesserter Elektrostatik wurden allerdings nicht untersucht, da nicht erwartet werden konnte, mit einem Site-Site-Modell eine gute Beschreibung der quantenmechanischen Daten zu erzielen, dessen Parameter leicht anzupassen wären.
- die „Brauchbarkeit“ der Ergebnisse eines Potentialmodells das Kugelflächenfunktionen enthält, hängt stark von den verwendeten Dämpfungsfunktionen ab. Für das letztlich verwendete Potential wurden die Dämpfungsfunktionen für die Multipol-Multipol-Wechselwirkung so gewählt, daß für die Abstände, für die *Ab-initio*-Energien berechnet wurden, gar keine Dämpfung durchgeführt wird. Die Dämpfung erfolgt erst bei sehr kleinen Abständen, um Divergenzen im Potentialmodell zu vermeiden. Versuche mit Dämpfungsfunktionen, bei denen die Dämpfung schon bei größeren Abständen einsetzt, führten bei diesem Potentialmodell zu einem etwas kleineren rms, aber wieder zu den Oszillationen, die eine Verwendung der Ergebnisse unmöglich machen. Zumindest bei der hier verwendeten geringen Anzahl an Winkelkombinationen als Input für die Parameteranpassung muß man also auch die Dämpfungsfunktionen so wählen, daß sich nicht nur ein physikalisch sinnvolles Grenzverhalten zeigt, sondern auch so, daß Artefakte in der Potentialhyperfläche vermieden werden.
- Ein Potentialmodell trägt immer einen gewissen interpolierenden Charakter, da immer nur eine endliche Anzahl von Punkten quantenmechanisch berechnet werden kann. Man kann zwar sicher stellen, daß das verwendete Potentialmodell keine unphysikalischen Extrema zeigt, aber man hat keine Informationen über den genauen Verlauf der Funktion zwischen den berechneten Punkten. Um diese Intrapolationsunsicherheiten zu reduzieren, ist es für zukünftige Arbeiten wesentlich, Wechselwirkungsenergien für mehr verschiedene Winkelkombinationen zu berechnen. Um die dazu nötige Rechenzeit nicht völlig ausufern zu lassen, könnte man überlegen, für einige Konfigurationen die Energien über den gesamten wichtigen Abstandsreich zu berechnen, für zusätzliche nur im Bereich der maximalen Attraktion und des Nulldurchgangs. Dabei müßte dann darauf geachtet werden, allen Konfigurationen dennoch ein „gleiches Gewicht“ beim Anpassen der Parameter zu geben.

rms/cm ³ mol ⁻¹	<i>aug-cc-pVDZ</i>	<i>aug-cc-pVTZ</i>	<i>aug-cc-pV23Z</i>
CCSD(T)	77,5	48,8	30,4
CCSD	130,5	117,1	112,2
MP2	50,8	24,5	9,2
MP3	120,3	99,3	91,2
MP4SDQ	99,3	100,2	94,1
MP4SDTQ	48,0	8,1	14,5

Tabelle 5.6: Mittlere quadratische Abweichungen (rms) der berechneten 2. Virialkoeffizienten von den experimentellen für verschiedene *Ab-initio*-Verfahren.

5.3.3 2-Körper-Eigenschaften des Kohlenmonoxidpotentials

In den Abb. 5.11 und 5.12 sind experimentelle [76] und mit Gl. 5.2 berechnete 2. Virialkoeffizienten für CO dargestellt. Im Gegensatz zu Stickstoff wurden für Kohlenmonoxid auch MP4(SDTQ)-Wechselwirkungsenergien berechnet. Die Berechnung der MP4(SDTQ)-Energie wird im Rahmen einer Coupled-Cluster-Rechnung zwar nicht automatisch durchgeführt, kann aber angefordert werden und erhöht die nötige Rechenzeit nur um etwa 10–20%. Diese Zeit wurde hier investiert, um die MP4-Rechnungen mit und ohne 3-fach-Anregungen vergleichen zu können und um die Ergebnisse der vollständigen MP4-Rechnungen mit den anderen Verfahren zu vergleichen, da die normalerweise durchgeführten MP4-Rechnungen meist MP4(SDTQ)-Rechnungen sind. Darüber hinaus wurden die 2. Virialkoeffizienten diesmal für alle untersuchten Verfahren für die beiden verwendeten Basissätze und die extrapolierten *Ab-initio*-Daten abgebildet. Tabelle 5.6 führt die mittleren quadratischen Abweichungen der berechneten Virialkoeffizienten von den experimentellen auf. Die Ergebnisse für die Virialkoeffizienten für das CCSD(T)/*aug-cc-pV23Z*-Potential sind zusätzlich tabelliert (Tab. E.23).

Beim Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Verfahren zeigen sich zum Teil deutliche Unterschiede zu den bei den Neon und Argon sowie Stickstoff gemachten Beobachtungen. Lediglich das CCSD-Verfahren zeigt wieder die schlechteste Übereinstimmung von allen Verfahren mit dem Experiment und das, obwohl es das zweitaufwändigste Verfahren ist. Nimmt man die 3-fach-Anregungen näherungsweise hinzu (CCSD(T)), verbessern sich die Ergebnisse deutlich. Die verbleibende mittlere quadratische Abweichung von etwa 30 cm³ mol⁻¹ für den extrapolierten Basissatz ist aber deutlich größer als bei den anderen untersuchten Systemen. Der Grund hierfür dürfte in Beiträgen fünfter Ordnung in intermolekularer SAPT liegen, die bei CO eine größere Rolle spielen als bei vielen anderen Stoffen und die vom CCSD(T)-Verfahren nur teilweise erfasst werden [77].

Die MP2-Ergebnisse, die bei Stickstoff viel zu attraktiv sind und bei Neon nur etwa 50 % der Korrelationsenergie erfassen, liefern bei Kohlenmonoxid sehr

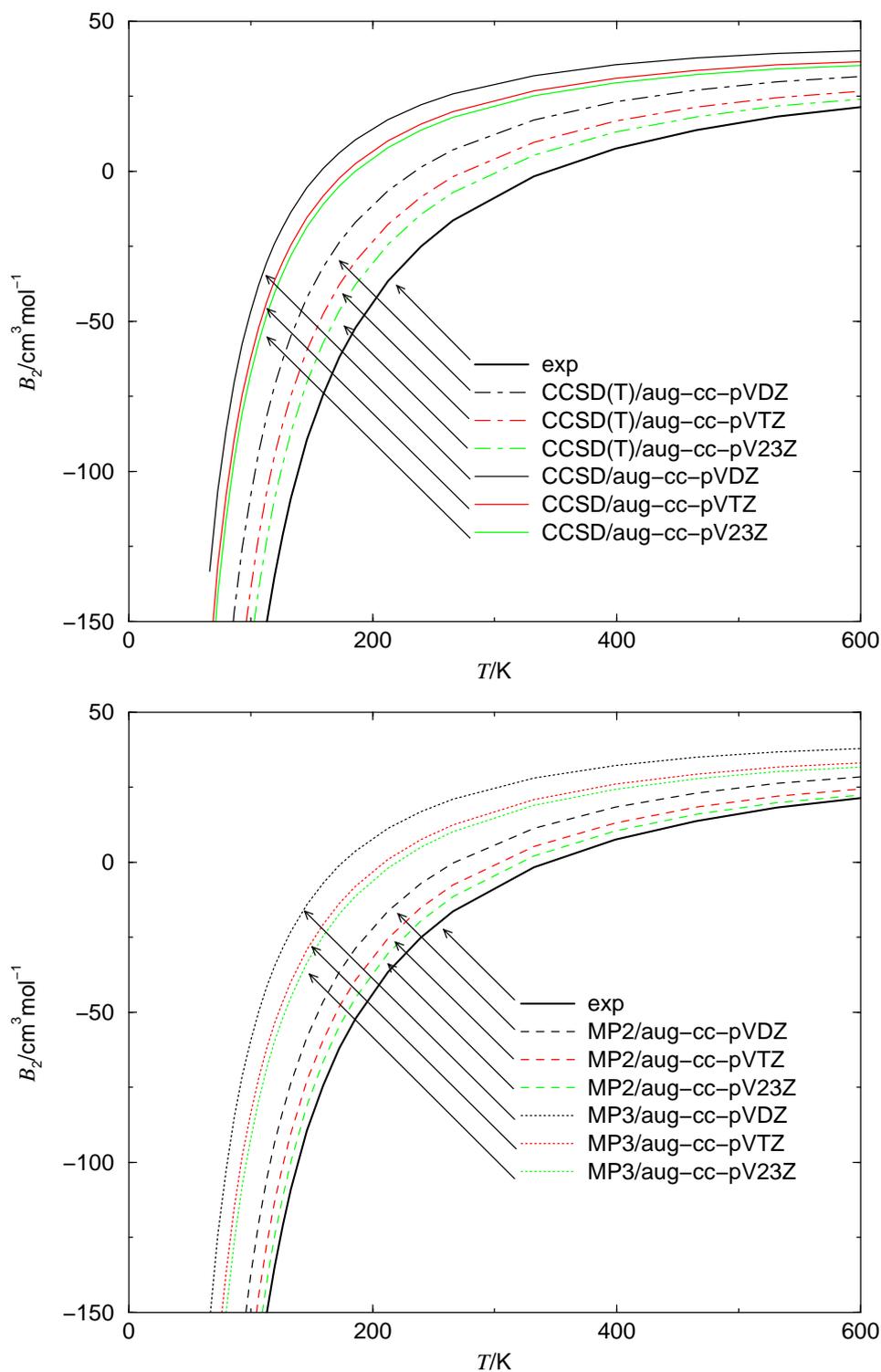


Abbildung 5.11: Zweite Virialkoeffizienten von Kohlenmonoxid. Vergleich der experimentellen Daten [76] mit Coupled-Cluster-Daten (oben) sowie mit MP2- und MP3-Daten.

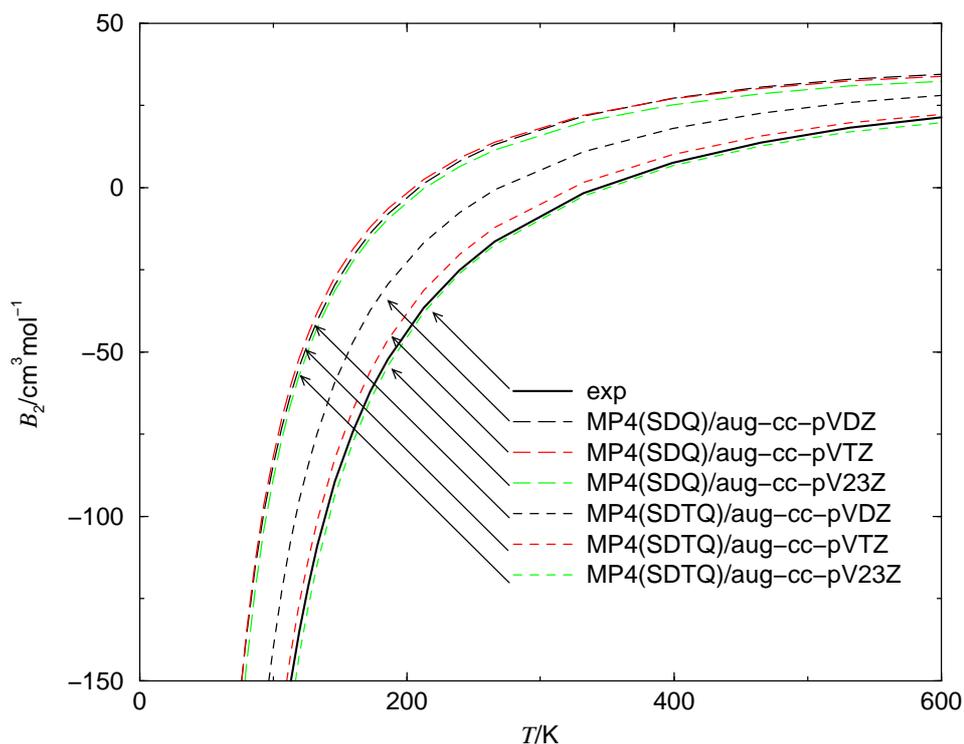


Abbildung 5.12: Zweite Virialkoeffizienten von Kohlenmonoxid. Vergleich der experimentellen Daten [76] mit MP4(SDQ)- und MP4(SDTQ)-Daten.

gute Ergebnisse. Die mittlere quadratische Abweichung der MP2-Ergebnisse mit dem extrapolierten Basissatz von den experimentellen Daten beträgt nur etwa ein Drittel der mit dem CCSD(T)-Verfahren erhaltenen Werte.

Die Hinzunahme einer Ordnung in der störungstheoretischen Entwicklung (MP3) führt zu einem repulsiven Beitrag und damit zu einer größeren Abweichung vom Experiment. Dieses Verhalten entspricht der Erfahrung, daß MP2 oft schon recht gute Ergebnisse liefert und daß die MP3-Ergebnisse schlechter sind. Darin liegt auch begründet, daß das MP3-Verfahren praktisch nicht eingesetzt wird.

Nimmt man eine weitere Ordnung hinzu, erhält man das MP4(SDTQ)-Verfahren. Dieser Beitrag ist wieder attraktiv und führt üblicherweise zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment als beim MP2-Verfahren. Dieser Eindruck scheint sich hier bei mittelgroßen Basissätzen zu bestätigen, die Ergebnisse mit der extrapolierten Basis sind jedoch schon zu attraktiv und zeigen eine etwas größere Abweichung als die entsprechenden MP2-Ergebnisse. Verzichtet man aus Rechenzeitgründen auf die Dreifachanregungen (MP4(SDQ)), fehlt ein wichtiger attraktiver Beitrag bei moderatem Rechenzeitgewinn.

Für Kohlenmonoxid läßt sich festhalten, daß man mit dem MP2-Verfahren mit einem recht geringen Aufwand an Rechenzeit – etwa 1/10 des für das CCSD(T)-

Verfahren nötigen Aufwandes – recht ordentliche Ergebnisse erhalten kann. Dies kann man natürlich nur im Nachhinein feststellen und nur, weil experimentelle Daten für Kohlenmonoxid bekannt sind. Betrachtet man die allgemeine Vorhersagequalität des MP2-Verfahren, so sind alle Variationen von „deutlich zu repulsiv“ über „fast perfekt“ bis „viel zu attraktiv“ möglich. Das MP2-Verfahren kann also nur zu einer groben Abschätzung intermolekularer Wechselwirkungen benutzt werden, die bei diesem Beispiel zufällig sehr gute Ergebnisse liefert. Das CCSD(T)-Verfahren liefert dagegen im allgemeinen, wenn das Molekül klein genug ist, daß es überhaupt durchgeführt werden kann, sehr gute Ergebnisse. In Einzelfällen, wie z.B. bei Kohlenmonoxid, liefert es lediglich gute Ergebnisse, die von einfacheren Verfahren sogar noch übertroffen werden. Generell gesehen scheint das CCSD(T)-Verfahren in Verbindung mit den *aug-cc-pVDZ*- und *pVTZ*-Basissätzen nach den vorliegenden Daten jedoch immer zumindest für eine gute Abschätzung der Wechselwirkungen zu reichen. Aus diesem Grund wird das CCSD(T)/*aug-cc-pV23Z*-Potential als Basis für die Simulationen herangezogen. So kann die allgemeine Brauchbarkeit dieses Ansatzes weiter untersucht werden.

Um ein möglichst präzises 2-Körper-Potential zu erhalten, das für die Analyse der einzelnen 2- und Mehrkörperwechselwirkungen in Bulk-Phasen verwendet werden kann, wurde das CCSD(T)/*aug-cc-pV23Z*-Potential mit dem bei N₂ beschriebenen Verfahren (Kap. 5.1.3) an experimentelle Daten des 2. Virialkoeffizienten angepaßt (Tab. E.23). Die bestmögliche Übereinstimmung wurde durch eine Multiplikation der Attraktionsparameter mit 1,052 und des Moleküldurchmessers mit 0,985 erzielt. Daraus resultierte eine mittlere quadratische Abweichung von 2,98 cm³ mol⁻¹.

Abb. 5.13 enthält Schnitte durch die Potentialhyperfläche des Kohlenmonoxid-Potentials. Es fällt auf, daß das verwendete Potentialmodell die abgebildeten *Ab-initio*-Punkte wesentlich besser wiedergibt als es das Site-Site-Modell für Stickstoff mit isotropen Sites kann. Die Umskalierung des Potentials, also die Vergrößerung der Attraktion um etwa 5 % und die Reduktion des Durchmessers um 1,5 % führt im Endeffekt zu einem kaum geänderten Potential bei großen Abständen und zu einem etwas tieferen Minimum sowie zu einer geringeren Repulsion bei kleinen Abständen. Von den quantenmechanisch untersuchten Konfigurationen zeigt die (90/180/0)-T-Konfiguration die größte Attraktion. Das Minimum liegt bei einem Abstand von knapp 4 Å und einer Wechselwirkung von etwa 610 μE_h . Eine Suche nach dem globalen Minimum des an die *Ab-initio*-Daten angepaßten Potentials ergibt als minimale Wechselwirkungsenergie: $E_{\min} = E(99, 1; 135, 1; 65, 8; 3, 96) = -644,0 \mu E_h$. Ob hier tatsächlich das globale Minimum liegt, kann nicht ohne weitere quantenmechanische Rechnungen gesagt werden. Das Ergebnis zeigt zumindest, daß die Anpassung des Potentialmodells keine völlig abwegigen Minima als Artefakte hervorgebracht hat.

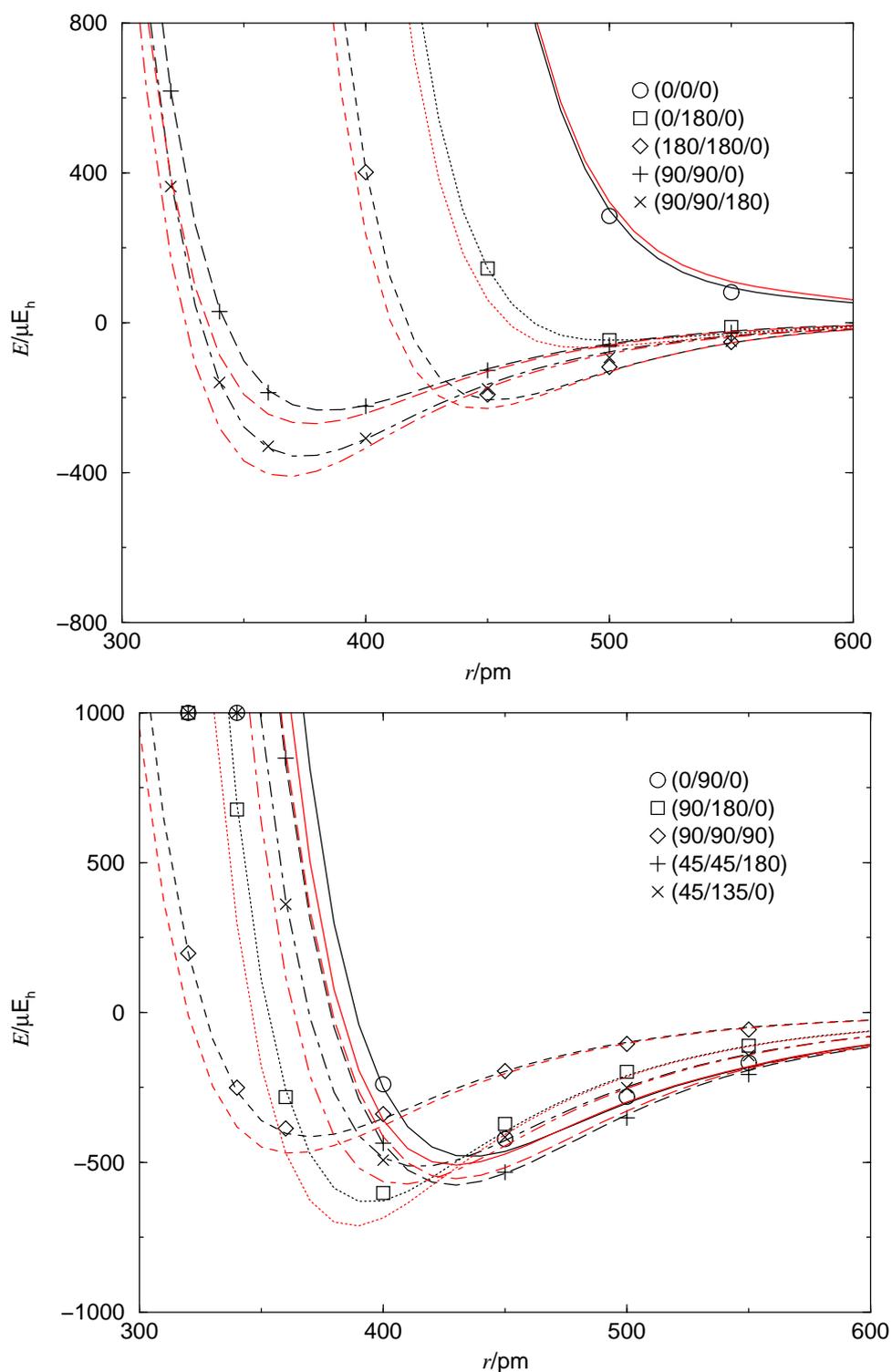


Abbildung 5.13: CO–CO-Potential. Symbole stehen für die Ergebnisse der extrapolierten *Ab-initio*-Rechnungen mit dem CCSD(T)/*aug-cc-pV23Z*-Verfahren. Schwarze Linien wurden für das an diese Daten angepaßte Potentialmodell und rote Linien für das umskalierte Potential verwendet.

5.4 Kohlenmonoxidsimulationen

5.4.1 Experimentelle Daten

Bei Kohlenmonoxid ist die Datenlage etwas ungünstiger als bei Stickstoff. In *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* [78] finden sich jedoch Dampfdruckdaten (Tab. E.25), Verdampfungsenthalpien (Tab. E.26) und die Dichten der koexistierenden Phasen (Tab. E.24).

5.4.2 Simulationsergebnisse

Simulationsergebnisse mit dem V23Z-Kohlenmonoxid-Potential

In Tabelle E.27 und den Abbildungen 5.14 und 5.15 sind die Ergebnisse der Simulationen mit dem extrapolierten *Ab-initio*-Potential dargestellt. Als niedrigste Simulationstemperatur wurde 75 K gewählt (der Tripelpunkt liegt bei 68.13 K), um die Teilchentauschversuche noch halbwegs effektiv durchführen zu können. Die obere Grenze der Temperaturen wurde wieder durch die Annäherung an den kritischen Punkt bestimmt.

Im Vergleich zu experimentellen Daten liegen die Dichten der beiden Phasen zu nah zusammen, die Verdampfungsenthalpie ist zu klein, der Dampfdruck zu hoch und der kritische Punkt zu niedrig. Dies sind genau die Ergebnisse, die man für ein zu repulsives Potential erwartet.

Simulationsergebnisse mit dem V23Z-AT-Kohlenmonoxid-Potential und dem V23Z-Stogryn-Kohlenmonoxid-Potential

Die Hinzunahme der 3-Körper-Dipol–Dipol–Dipol-Dispersions-Wechselwirkung in Form des Axilrod–Teller-Potentials (Tab. E.28) oder des Stogryn-Potentials (Tab. E.29) führt zu einer weiteren Verringerung der Verdampfungsenthalpie und der Dichtedifferenz der beiden Phasen und damit zu einer schlechteren Übereinstimmung dieser Größen mit den experimentellen Daten. Beim Druck kommt es zu einer Erhöhung, was ebenfalls eine schlechtere Übereinstimmung mit dem Experiment zur Folge hat. Zwischen den beiden diskutierten Potentialen kann man, ebenso wie bei Stickstoff, keine Unterschiede erkennen. Dies ist auch nicht verwunderlich, da der Anisotropiefaktor der Polarisierbarkeit bei Kohlenmonoxid nur 10 % größer ist als bei Stickstoff.

Simulationsergebnisse mit dem V23Z-3-Körper-Induktions-Kohlenmonoxid-Potential

Das 3-Körper-Induktions-Kohlenmonoxid-Potential besteht aus drei Beiträgen: der Dipol–Polarisierbarkeit–Dipol- $(\mu\alpha\mu)$ -, der Dipol–Polarisierbarkeit–Quadrupol- $(\mu\alpha\Theta)$ - und der Quadrupol–Polarisierbarkeit–Quadrupol- $(\Theta\alpha\Theta)$ -Wechselwirkung.

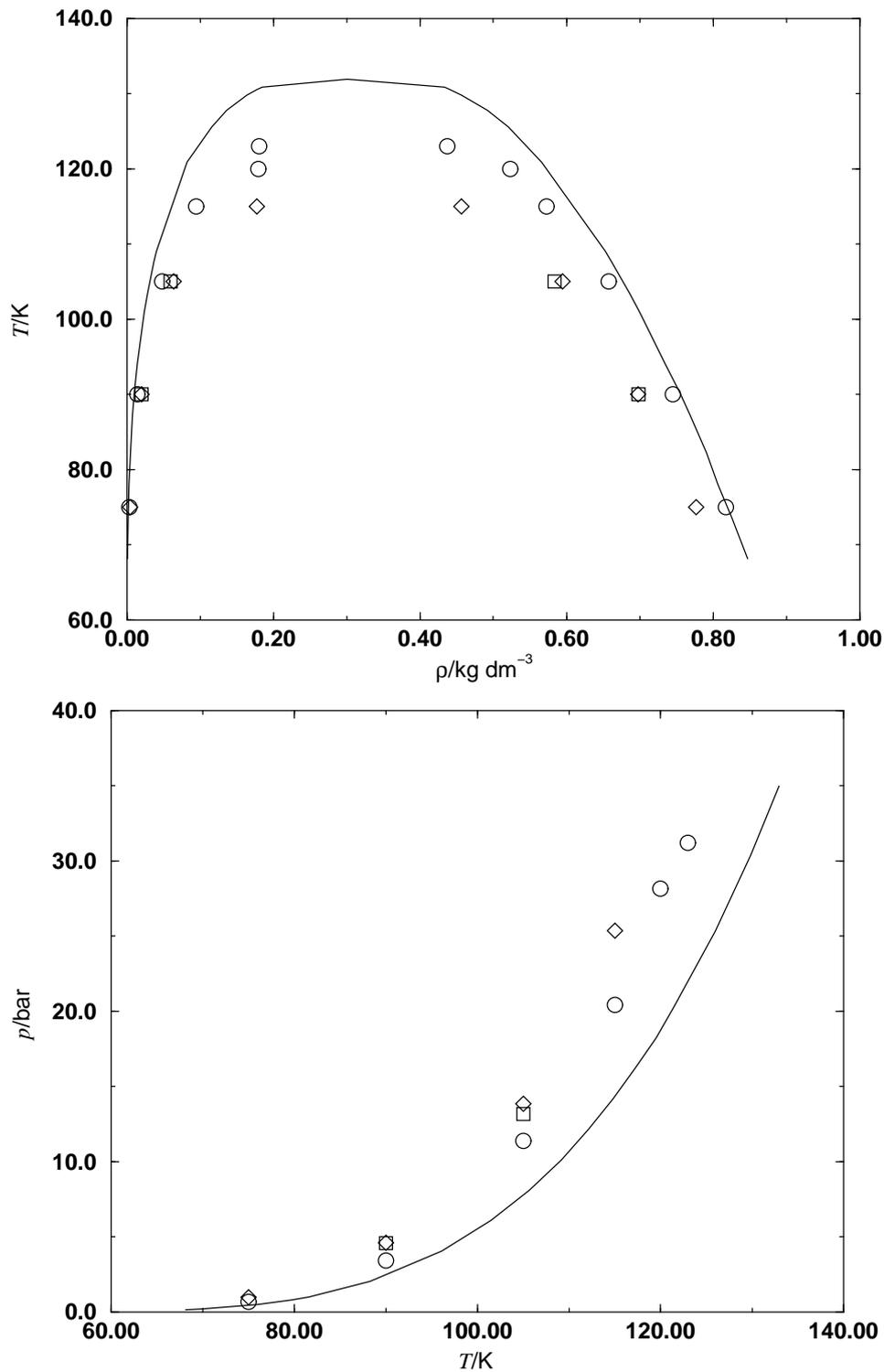


Abbildung 5.14: Das Koexistenzgebiet und die Dampfdruckkurve des Flüssig-Gas-Phasengleichgewichts von Kohlenmonoxid. Die Simulationen wurden mit dem V23Z-Potential durchgeführt. — : exp. Daten [75], ○ : *Ab-initio*-Potential, ◊ : *Ab-initio*-Potential + Axilrod-Teller 3-Körper-Term, ◻ : *Ab-initio*-Potential + Stogryn-Potential.

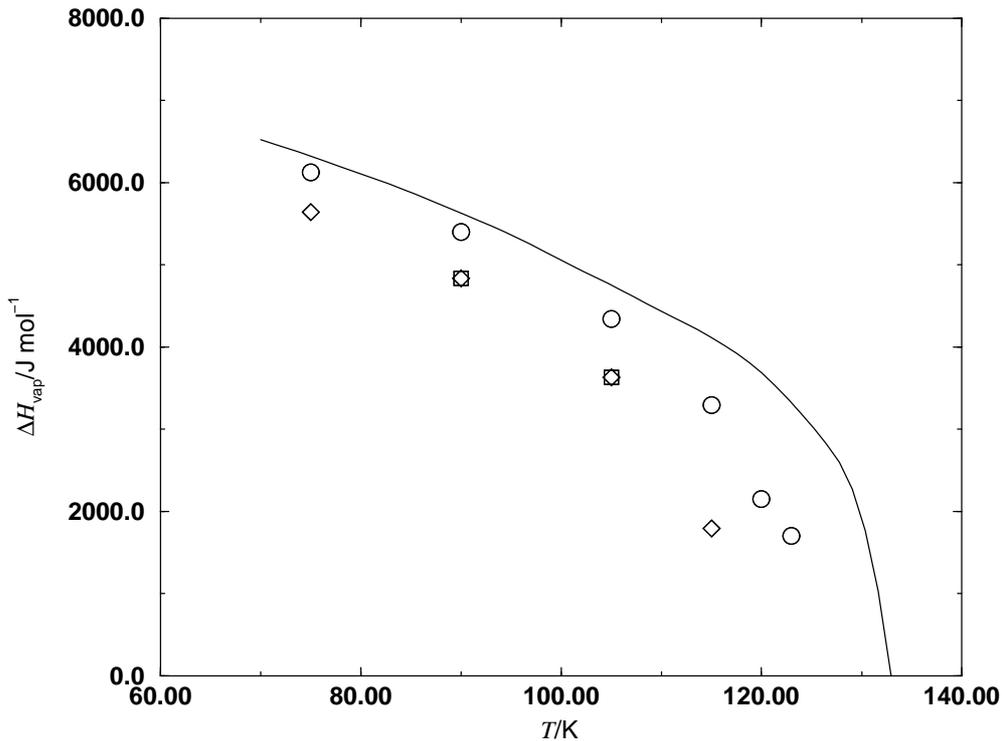


Abbildung 5.15: Verdampfungsenthalpie des Flüssig-Gas-Phasengleichgewichts von Kohlenmonoxid. Die Simulationen wurden mit dem V23Z-Potential durchgeführt. — : exp. Daten [75], \circ : *Ab-initio*-Potential, \diamond : *Ab-initio*-Potential + Axilrod-Teller-3-Körper-Term, \square : *Ab-initio*-Potential + Stogryn-Potential.

Kohlenmonoxid hat zwar nur ein recht kleines Dipolmoment, aber es ist bekannt, daß der Mehrkörper-Induktions-Beitrag bei Molekülen mit großem Dipolmoment sehr groß ist. Daher wurde der 3-Körper-Beitrag als wichtigster Mehrkörper-Beitrag bei Kohlenmonoxid mittels einer Simulation bei 90 K noch einmal untersucht, obwohl er bei Stickstoff keine Rolle spielt.

Der $\Theta\alpha\Theta$ -Beitrag ist bei CO zwar etwas stärker ausgeprägt als bei Stickstoff – er beträgt etwa 0,3 % der Gesamtenergie der flüssigen Phase – aber ist immer noch zu vernachlässigen. Die anderen beiden Beiträge sind um zwei weitere Größenordnungen kleiner und damit völlig zu vernachlässigen.

Simulationsergebnisse mit dem umskalierten Kohlenmonoxidpotential

Bei den Abweichungen der Ergebnisse der mit dem *Ab-initio*-Potential durchgeführten Simulationen von den experimentellen Daten ist klar, daß diese im wesentlichen von den Ungenauigkeiten des 2-Körper-Potentials abhängen. Die Simulationen mit dem am 2. Virialkoeffizienten umskalierten Potential wurden durchgeführt, um die Verlässlichkeit des Axilrod-Teller-Beitrages als Näherung

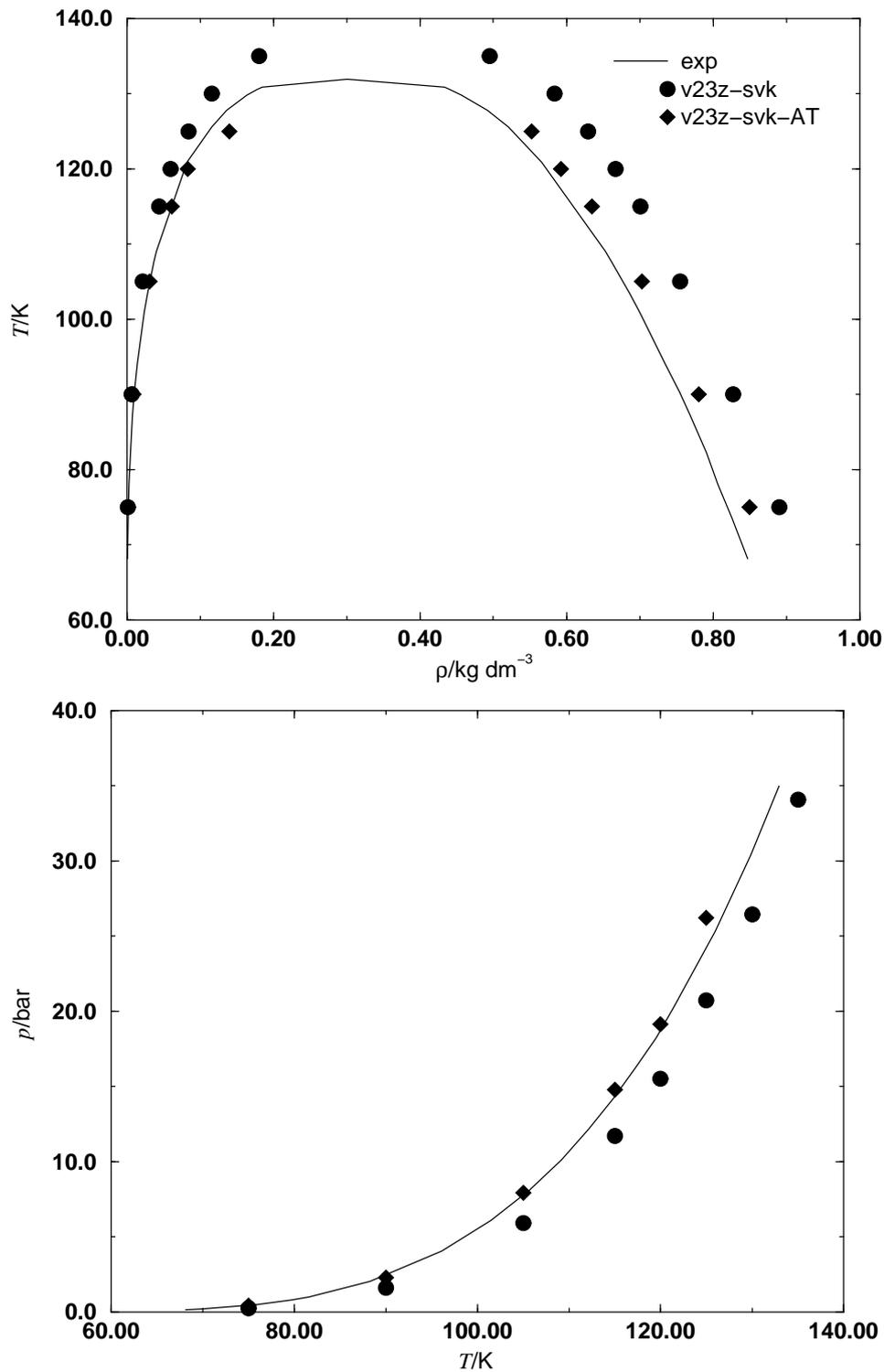


Abbildung 5.16: Das Koexistenzgebiet und die Dampfdruckkurve des Flüssig-Gas-Phasengleichgewichts von Kohlenmonoxid. Die Simulationen wurden mit dem umskalierten Potential durchgeführt. — : exp. Daten [75], • : umskaliertes *Ab-initio*-Potential, ♦ : umskaliertes *Ab-initio*-Potential + Axilrod-Teller-3-Körper-Wechselwirkung

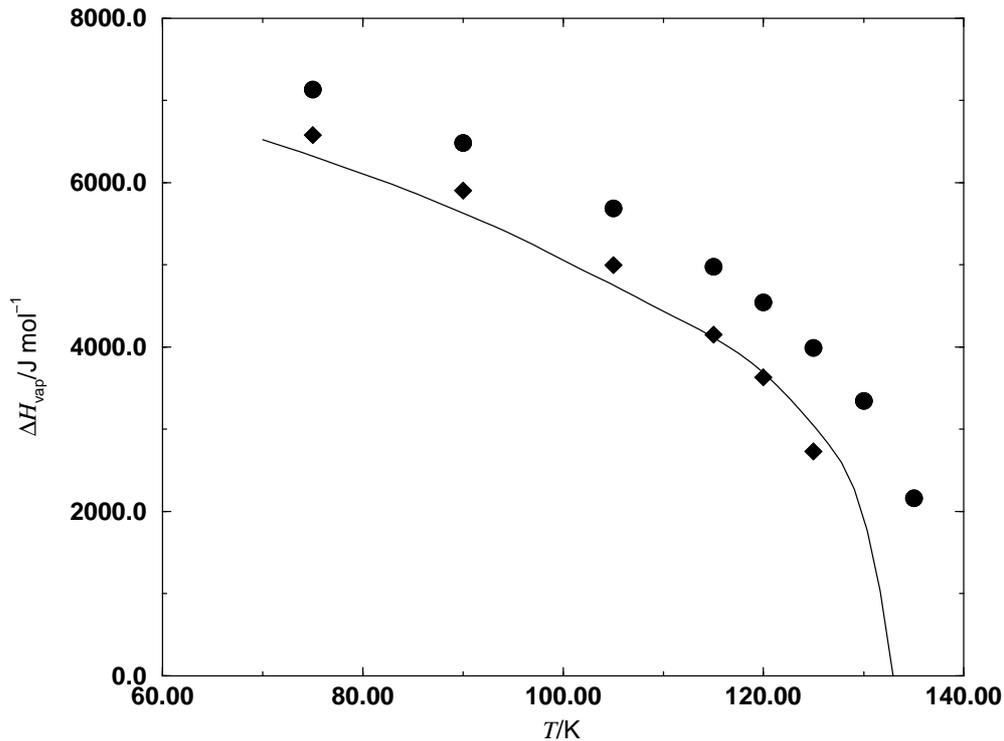


Abbildung 5.17: Verdampfungsenthalpie des Flüssig-Gas-Phasengleichgewichts von Kohlenmonoxid. Die Simulationen wurden mit dem umskalierten Potential durchgeführt. — : exp. Daten [75], ●: umskaliertes *Ab-initio*-Potential, ◆: umskaliertes *Ab-initio*-Potential + Axilrod-Teller-3-Körper-Wechselwirkung

für die gesamten 3-Körper-Wechselwirkungen abzuschätzen. Dabei ist anzumerken, daß das umskalierte CO-Potential wahrscheinlich nicht so nahe am wahren Potential liegt wie bei Stickstoff, da die mittlere quadratische Abweichung der 2. Virialkoeffizienten größer ist und da das Basispotential für die Umskalierung schlechter ist.

Die Simulationsergebnisse für das umskalierte Potential liegen wie erwartet außerhalb des experimentellen Koexistenzgebietes.

Simulationsergebnisse mit dem umskalierten + AT-Kohlenmonoxidpotential

Die Verbindung des umskalierten Potentials mit dem AT-Beitrag liefert eine gute Wiedergabe des Experiments. Dies zeigt, daß das Axilrod-Teller-Potential auch für CO eine recht gute Näherung der Dreikörperwechselwirkungen ist. Es zeigt auch, daß das Hauptproblem der globalen Simulationen von einfachen Molekülen noch immer in der präzisen Bestimmung des 2-Körper-Potentials liegt.

5.4.3 Extrapolation der Simulationsergebnisse auf den kritischen Punkt

Potential	T_0/K	$m/\text{g cm}^{-3} \text{ K}$	$\text{rms}/\text{g cm}^{-3}$
CO-V23Z	0,540520	-0,00176276	0,01119710
CO-V23Z-svk	0,575713	-0,00175968	0,00167879
CO-V23Z-AT	0,529487	-0,00187645	0,00259284
CO-V23Z-svk-AT	0,553448	-0,00174759	0,00589947

Tabelle 5.7: Extrapolation der Simulationsergebnisse auf den kritischen Punkt mittels Skalengesetzen: Parameter m und T_0 des Gesetzes des geradlinigen Durchmessers.

Potential	$\rho_c/\text{g cm}^{-3} \text{ K}$	T_c/K	$\text{rms}/\text{g cm}^{-3}$
CO-V23Z	0,321257	124,386	0,0341279
CO-V23Z-svk	0,332946	137,961	0,0331782
CO-V23Z-AT	0,309986	116,977	0,0311015
CO-V23Z-svk-AT	0,323407	131,634	0,0169882
exp.	0,3010	131,91	—

Tabelle 5.8: Extrapolation der Simulationsergebnisse auf den kritischen Punkt mittels Skalengesetzen: Parameter T_c und ρ_c .

Die Anpassung der Parameter wurde wie bei Stickstoff (s. Kap. 5.2.3) mittels Gl. 2.17 und 2.16 durchgeführt. Die Tabellen 5.7 und 5.8 zeigen die Resultate dieser Anpassungen. In Abb. 5.18 werden diese Daten im Vergleich zu experimentellen Daten gezeigt.

Genau wie bei Stickstoffe zeigt sich für den kritischen Punkt des theoretisch „hochwertigsten“ Potentials, des umskalierten CO-Potentials einschließlich Axilrod-Teller-Term, eine sehr gute Übereinstimmung mit der Temperatur des experimentellen kritischen Punkts. Der Wert für die kritische Dichte ist nur minimal schlechter.

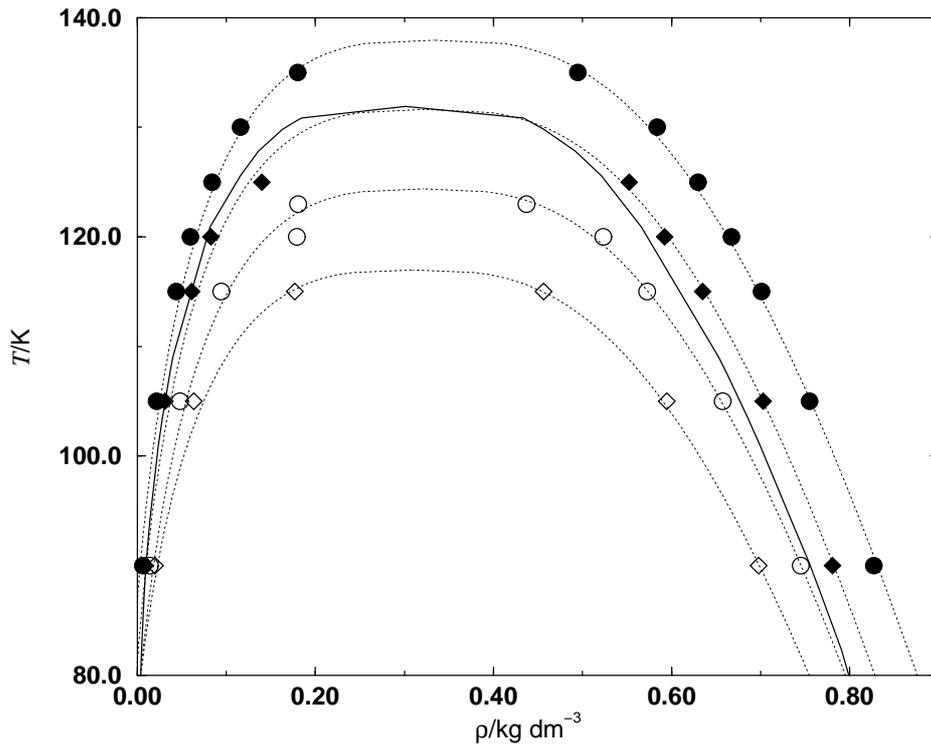


Abbildung 5.18: Extrapolation der Simulationsergebnisse auf den kritischen Punkt mittels Skalengesetzen. — : exp. Daten [78], \circ : *Ab-initio*-Potential, \diamond : *Ab-initio*-Potential + Axilrod-Teller-3-Körper-Term, \bullet : umskaliertes *Ab-initio*-Potential, \blacklozenge : umskaliertes *Ab-initio*-Potential + Axilrod-Teller-3-Körper-Wechselwirkung. Die gepunkteten Linien repräsentieren die mittels der Skalierungsgesetze aus den Simulationsergebnissen erhaltenen Phasendiagramme.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Es läßt sich feststellen, daß es heutzutage selbst für kleine mehratomige Moleküle sowohl experimentell als auch quantenmechanisch nicht möglich ist, ein exaktes Paarpotential zu berechnen, das alle experimentell untersuchten 2-Körper-Eigenschaften innerhalb der experimentellen Genauigkeit beschreibt. Dennoch ist es erstmals gelungen, mittels des CCSD(T)/*aug-cc-pV23Z*-Verfahrens ein reines *Ab-initio*-Potential für Stickstoff zu berechnen, das die 2. Virialkoeffizienten zwar nicht innerhalb der experimentellen Fehler, aber doch mit guter Genauigkeit reproduziert. Eine Verringerung des Moleküldurchmessers um etwa 1 % und eine Vergrößerung der Attraktion um ebenfalls etwa 1 % führen zu einer quantitativen Übereinstimmung mit dem experimentellen Virialkoeffizienten. Das *Ab-initio*-Potential führt bei der Simulation von Bulk-Phasen zu strukturellen und thermodynamischen Ergebnissen, die sehr gut mit experimentellen Resultaten übereinstimmen. Mit Hilfe des umskalierten Potentials und der untersuchten 3-Körper-Wechselwirkungen konnte gezeigt werden, daß diese Übereinstimmung nur zufällig zustande kommt. Ein genaues 2-Körper-Potential in Verbindung mit dem Axilrod-Teller-3-Körper-Potential führt zu ebenso guten Ergebnissen. Es stellte sich heraus, daß 3-Körper-Induktions-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt werden brauchen und daß das Axilrod-Teller-3-Körper-Potential eine gute Näherung für die gesamten 3-Körper-Wechselwirkungen darstellt.

Nach dem gleichen Verfahren wurde ein *Ab-initio*-Potential für Kohlenmonoxid berechnet. Die Übereinstimmung der mit diesem Potential erhaltenen 2. Virialkoeffizienten mit den experimentellen ist deutlich schlechter als bei Stickstoff, das gleiche gilt für die Simulationsergebnisse. Dies scheint an Wechselwirkungsbeiträgen hoher Ordnung zu liegen, die bei CO eine größere Bedeutung haben als bei den meisten anderen Stoffen. Eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten erhält man erst durch eine Vergrößerung der Attraktion um etwa 5 % und eine Reduktion des Durchmessers um 1,5 %. Dieses Potential stellt in Verbindung mit dem AT-Potential ein gutes Modell für Bulk-Phasen von Kohlenmonoxid dar.

Beim Vergleich der verschiedenen quantenmechanischen Verfahren zeigte sich die starke Systemabhängigkeit einiger Verfahren, insbesondere der Møller-Plesset-

Verfahren. Während das CCSD(T)-Verfahren immer gute (bei CO) bis sehr gute (bei N₂, Ar und Ne) Ergebnisse liefert, schwankt die Genauigkeit des MP4-Verfahrens etwas mehr. Beim MP2-Verfahren findet man alle möglichen Grade einer Übereinstimmung, von einer starken Unterschätzung der Wechselwirkungen bei Edelgasen über eine fast perfekte Wiedergabe bei CO bis zu einer starken Überschätzung bei Stickstoff. Man kann daraus schließen, daß man zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen immer das CCSD(T)-Verfahren verwenden sollte, wenn man Überraschungen vermeiden will, auch wenn dieses Verfahren sehr aufwändig ist und manchmal noch von anderen Verfahren übertroffen wird.

Für zukünftige Arbeiten ist es interessant, thermodynamische Eigenschaften von Mischungen zu untersuchen, da diese in der Praxis der Verfahrenstechnik wichtiger sind als die Daten von Reinstoffen; schließlich wird in der chemischen Industrie überwiegend mit Stoffgemischen gearbeitet. Aus theoretischer Sicht ist zu erwarten, daß für Stoffgemische sowohl bei intermolekularen Potentialen als auch bei den Simulationen prinzipiell ähnliche Genauigkeiten wie für Reinstoffe erzielt werden sollten. Dies ist ein relativer Vorteil gegenüber experimentellen Verfahren, da bei diesen die Bestimmung binärer Wechselwirkungsparameter erheblich schwieriger ist, weil sie nur indirekt als Differenzen zu Reinstoffparametern erhalten werden können.

Im Vergleich zu den Simulationen sind auf dem Gebiet der Wechselwirkungspotentiale deutlich größere Probleme beim Übergang zu größeren Molekülen zu erwarten. Hier sind die Quantenmechaniker gefragt, Verfahren zu entwickeln, die auch bei größeren Systemen zuverlässige Ergebnisse in akzeptabler Rechenzeit liefern.

Kapitel 7

Abstract

A new *ab initio* pair potential for nitrogen was calculated by means of the *coupled cluster* approach at CCSD(T) level with *aug-cc-pVDZ* and *-pVTZ* correlation consistent basis sets. The results were extrapolated to approximate the basis set limit. This potential was then used within Gibbs ensemble Monte Carlo (*GEMC*) simulations to obtain the densities of the coexisting phases, the vapour pressure and the enthalpy of vapourisation from 70 K to the vicinity of the critical point. The influence of several 3-body interactions — an approximate anisotropic triple dipole potential derived by Stogryn, the isotropic triple dipole potential by Axilrod and Teller (AT), and a 3-body induction potential — on the above mentioned properties was investigated. A satisfactory agreement with experimental data is observed. To determine if the remaining deviations between experimental and computed data are due to inaccuracies in the 2-body or 3-body potential, the 2-body potential was rescaled to reproduce experimental 2nd virial coefficients and some of the calculations were repeated with this new potential. It turns out that an accurate two-body potential in connection with the AT potential as sole 3-body contribution yields accurate results for thermodynamic properties of phase equilibria.

We performed the same approach for carbon monoxide, too. The differences between the experimental data and the properties calculated with the *ab initio* pair potential are a somewhat larger than for nitrogen. This is probably due to high order correlation effects in CO–CO interactions. The results of the rescaled *ab initio* potential together with the Axilrod–Teller potential indicate that an accurate 2-body potential + AT term is a good model for carbon monoxide, too.

On the other hand, due to cancellations of errors, Møller–Plesset perturbation theory calculations (MP2 and MP4(SDTQ)) on CO perform much better than for N₂, Ne and Ar. This shows that the quality of the results obtained with these methods, especially MP2, varies strongly with the molecular species whereas the CCSD(T) method is much more stable.

Anhang A

Koordinatensysteme für lineare Moleküle

Die Lage zweier Moleküle kann auf mehrere Arten angegeben werden, im Rahmen dieser Arbeit werden 2 verschiedene Varianten benutzt, da beide jeweils bestimmte Vorteile haben. Im Laufe der Simulation werden die kartesischen Koordinaten aller Sites jedes Moleküls gespeichert, da man so sehr einfach (einfach heißt hier vor allem innerhalb weniger Taktzyklen) die Site–Site-Abstände berechnen kann, die wiederum zur Berechnung der Wechselwirkung mit dem verwendeten Potentialmodell benötigt werden. Wird dagegen die relative Lage zweier Moleküle zueinander benötigt, z.B. zur Berechnung der Paarkorrelationsfunktion oder zur Berechnung von Wechselwirkungsenergien mit dem Programmpaket *Gaussian*, so ist ein anderes Verfahren sinnvoller. Es ist unabhängig von ihrer Struktur möglich, die Lage zweier Moleküle im Raum mit 12 Koordinaten festzulegen: 2 mal je 3 Koordinaten zur Angabe der Orte der Molekülzentren und je 3 Eulerwinkel zur Angabe der Orientierungen der Moleküle. Da hier nur lineare Moleküle betrachtet werden, und für ihre Wechselwirkung nur ihre relative Lage zueinander, nicht ihre absolute Lage in einem Laborkoordinatensystem von Bedeutung ist, läßt sich diese Anzahl auf 4 reduzieren: der Abstand r der Molekülzentren, die Winkel α und β zwischen dem Abstandvektor und den Symmetrieachsen der Moleküle und der Diederwinkel ϕ zwischen den zwei Ebenen, in denen jeweils eine Molekülachse und der Abstandvektor liegen (s. Abb. A.1). Die Umrechnung von Site–Site-Koordinaten in Relativkoordinaten ist leicht möglich:

$$\cos \alpha = \frac{\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{r}}{l_1 r} \quad (\text{A.1})$$

$$\cos \beta = \frac{\mathbf{l}_2 \cdot \mathbf{r}}{l_2 r} \quad (\text{A.2})$$

$$\cos \phi = \frac{\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}{n_1 n_2} \quad \text{mit } \mathbf{n}_1 = \mathbf{l}_1 \times \mathbf{r} \text{ und } \mathbf{n}_2 = \mathbf{l}_2 \times \mathbf{r} \quad (\text{A.3})$$

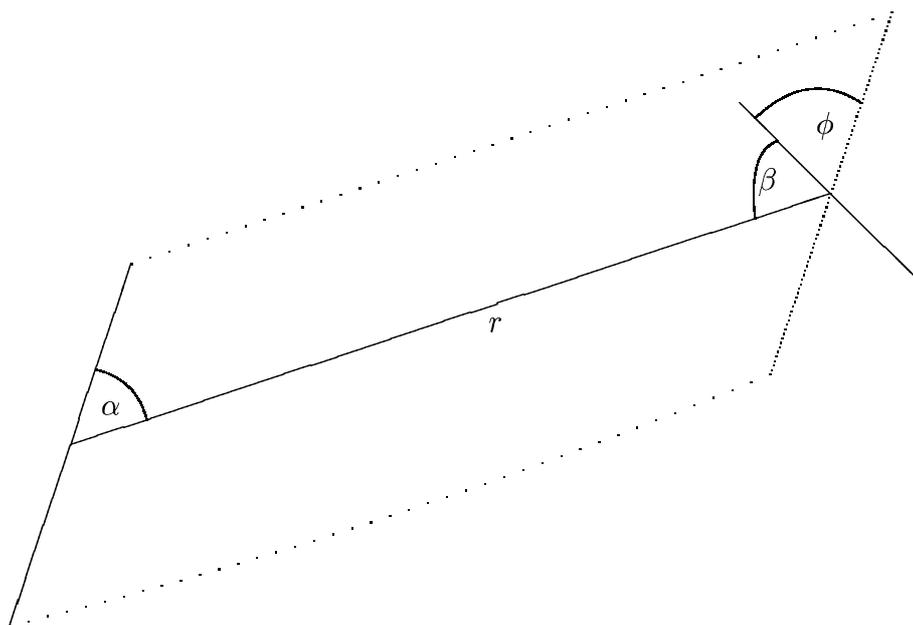


Abbildung A.1: Definition der Variablen für ein Relativkoordinatensystem zur Beschreibung linearer Moleküle. Von den Molekülen sind nur ihre Symmetrieachsen dargestellt.

Als Richtungsvektor l_i der Moleküle wird der Vektor vom Zentrum zur ersten Site verwendet, da die Länge dieses Vektors keine Rolle spielt.

Die Umrechnung der Relativkoordinaten in kartesische Site–Site-Koordinaten ist nicht so direkt ersichtlich wie obige Umrechnung. Zuerst muß man dazu die Lage eines Moleküls im kartesischen KOS festlegen, z.B. so, daß das eine Molekülzentrum im Ursprung des KOS liegt und die Atome entlang der z -Achse. Legt man weiterhin fest, daß das Zentrum des anderen Moleküls immer in der xz -Ebene liegen soll, so hat dieses Zentrum die kartesischen Koordinaten (s. Abb. A.2)

$$\mathbf{r} = r \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Da $l_r = l \cos \beta$ ist (\mathbf{l}_r ist die Komponente des Zentrum–Site-Vektors \mathbf{l} , die parallel zum Vektor \mathbf{r} ist), gilt

$$\mathbf{l}_r = -l \cos \beta \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \beta \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

Sei \mathbf{l}_o die Komponente des Zentrum–Site-Vektors \mathbf{l} , die orthogonal zu \mathbf{l}_r ist, so gilt für deren y -Komponente $l_{oy} = -l \sin \beta \sin \phi$ und für deren Länge $l_o = l \sin \beta$.

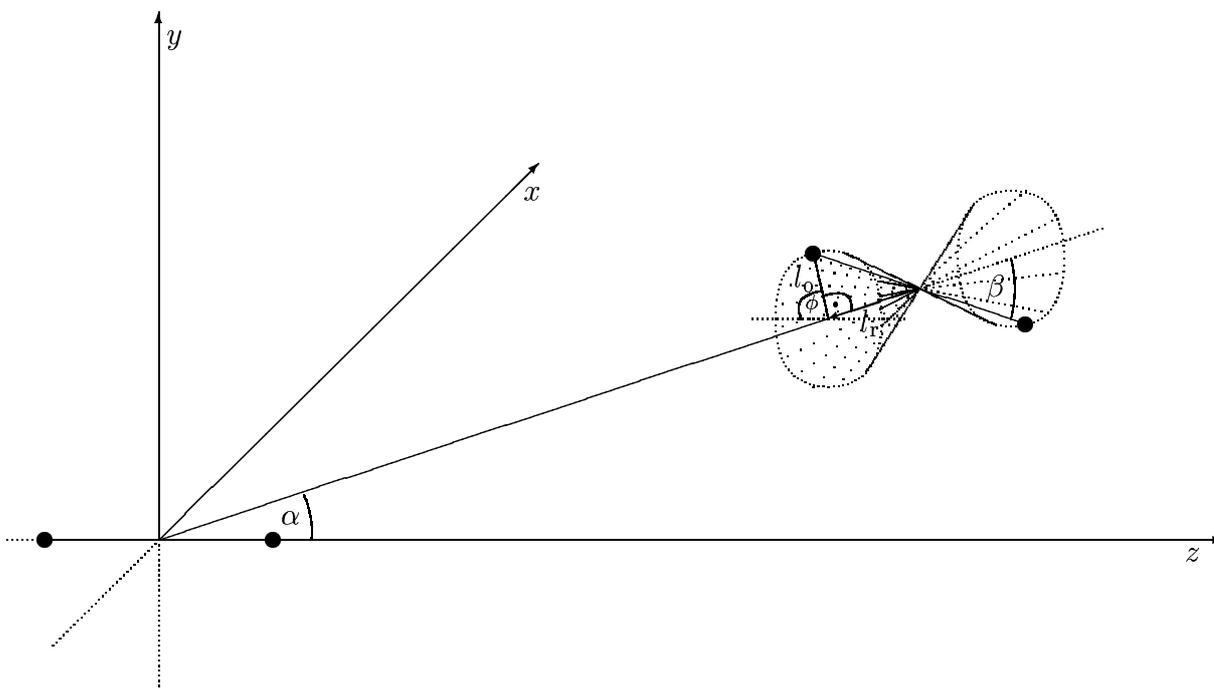


Abbildung A.2: Definition der zur Umrechnung der Koordinatensysteme verwendeten Größen.

Damit kann man folgendes Gleichungssystem aufstellen:

$$\mathbf{l}_r \cdot \mathbf{l}_o = \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_{ox} \\ -l \sin \beta \sin \phi \\ l_{oz} \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$\wedge \quad l_o^2 = l_{ox}^2 l \sin^2 \beta \sin^2 \phi + l_{oz}^2 = l r \sin^2 \beta \quad (\text{A.7})$$

Durch Lösen dieses Gleichungssystems erhält man für die Koordinaten der Sites.
 $\mathbf{r}_s = \mathbf{r} \pm \mathbf{l}$

$$\mathbf{r}_s = r \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \beta \end{pmatrix} \pm l \begin{pmatrix} -\cos \alpha \sin \beta \cos \phi - \cos \beta \sin \alpha \\ \sin \beta \sin \phi \\ \sin \alpha \sin \beta \cos \phi - \cos \beta \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

Anhang B

Symmetrie der Anordnungen von $D_{\infty h}$ - und $C_{\infty v}$ -Molekülen

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, daß sich die Anzahl der Winkel zur Beschreibung eines Molekülpaars für lineare Moleküle gegenüber dem allgemeinen Fall reduziert. Da Stickstoffmoleküle $D_{\infty h}$ -Symmetrie haben, erwartet man, daß sich die Anzahl unterschiedlicher Konfigurationen gegenüber $C_{\infty v}$ -Teilchen noch einmal reduziert. Diese reduzierte Anzahl unterschiedlicher Konfigurationen ermöglicht allerdings keine weitere Reduktion der Anzahl der Winkel, sondern führt dazu, daß es verschiedene Sätze von Winkeln gibt, die die gleiche Konfiguration beschreiben. Es liegt also eine Symmetrie der Abbildung der Koordinaten (Winkel und Abstand) auf die Konfiguration vor. Da in dieser Arbeit nur Wechselwirkungen gleichartiger Teilchen betrachtet werden, ist die Energiefunktion außerdem symmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen. Diese Symmetrie läßt sich ausnutzen, um die Anzahl der *Ab-initio*-Punkte zur Berechnung des Potentials zu reduzieren (Kap. 5.1.1 und 5.3.1), oder um den Speicherplatz für das Histogramm zur Aufnahme der totalen Paarkorrelationsfunktion zu reduzieren (Kap. 3.3.3).

Da kein direktes Verfahren gefunden werden konnte, aus der Symmetrie der Moleküle die Symmetrie ihrer Anordnungen zu bestimmen, wurde auf die Definition der Symmetrie zurückgegriffen, um Informationen über die Symmetrie dieser Funktion zu erhalten. Eine Funktion f ist symmetrisch bezüglich der Funktion g genau dann, wenn gilt

$$f(\mathbf{x}) = f(g(\mathbf{x})) \quad (\text{B.1})$$

und antisymmetrisch, wenn

$$f(\mathbf{x}) = -f(g(\mathbf{x})) \quad (\text{B.2})$$

ist. Im einfachsten Fall ist der Vektor \mathbf{x} ein Skalar x und die Funktion $g(x) = -x$, das ergibt dann die bekannte Achsensymmetrie $f(x) = f(-x)$ und Punktsymmetrie $f(x) = -f(-x)$. Hier sind die Dinge etwas komplizierter, denn $\mathbf{x} = (r, \alpha, \beta, \phi)$

und g kann auf mehrere dieser Koordinaten gleichzeitig wirken. Die Funktion f wurde folgendermaßen konstruiert: Man geht von einem Gebilde aus 2 Punkten in festgelegtem Abstand aus (also z.B. ein Stickstoffmolekül) und berechnet mit Gl. A.8 für ein System aus zwei solchen Molekülen alle Abstände r_{ij} zwischen Punkten in unterschiedlichen Molekülen. f ist also eine Abbildung

$$\begin{pmatrix} r \\ \alpha \\ \beta \\ \phi \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} r_{11} \\ r_{12} \\ r_{21} \\ r_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

Für diese Gleichung wurde ein *Maple*-Programm geschrieben, so daß *Maple* die Relation B.1 analytisch überprüfen kann. Dabei ist zu beachten, daß die Punkte 1 und 2 auf jedem Molekül identisch sind, d.h. zur Erfüllung von Gl. B.1 genügt es, zu jedem r_{ij} auf der linken Seite der Gleichung ein r_{kl} zu finden, das den gleichen Wert hat. Die Funktionen g werden durch *systematisches Probieren* ausgewählt und anschließend durch *Maple* verifiziert oder verworfen.

Folgende Symmetriebeziehungen wurden für gleichartige $D_{\infty h}$ -Moleküle gefunden:

$$f(\alpha, \beta, \phi) = f(-\alpha, -\beta, \phi) \quad (\text{B.4})$$

$$f(\alpha, \beta, \phi) = f(\beta, \alpha, \phi) \quad (\text{B.5})$$

$$f\left(\frac{\pi}{2} + \alpha, \frac{\pi}{2} + \beta, \phi\right) = f\left(\frac{\pi}{2} - \alpha, \frac{\pi}{2} - \beta, \phi\right) \quad (\text{B.6})$$

$$f\left(\alpha, \beta, \frac{\pi}{2} + \phi\right) = f\left(\alpha, -\beta, \frac{\pi}{2} - \phi\right) \quad (\text{B.7})$$

$$f\left(\frac{\pi}{2} + \alpha, \beta, \frac{\pi}{2} + \phi\right) = f\left(\frac{\pi}{2} - \alpha, \beta, \frac{\pi}{2} - \phi\right) \quad (\text{B.8})$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen kann man also den Definitionsbereich der Winkel, der minimal nötig ist um alle möglichen Konfigurationen eindeutig anzugeben, von $\alpha \in [-\pi, \pi]$, $\beta \in [-\pi, \pi]$, $\phi \in [0, \pi]$ auf $\alpha \in [0, \pi]$, $\beta \in [0, \pi/2]$, $\phi \in [0, \pi/2]$ reduzieren.

Bock et. al. haben in ihrer Arbeit [73] über ein Potential für Kohlendioxid einen äquivalenten Definitionsbereich, ebenfalls ohne Beweis, angegeben.

Für gleichartige $C_{\infty v}$ -Moleküle gilt:

$$f(\alpha, \beta, \phi) = f(-\alpha, -\beta, \phi) \quad (\text{B.9})$$

$$f(\alpha, \beta, \phi) = f(\beta, \alpha, \phi) \quad (\text{B.10})$$

$$(\text{B.11})$$

Daher lautet der Definitionsbereich nun: $\alpha \in [0, \pi]$, $\beta \in [0, \pi]$, $\phi \in [0, \pi]$.

Anhang C

Elektrostatik

C.1 Grundlagen der Elektrostatik

Da die elektrostatischen Wechselwirkungen die Grundlage für alle Wechselwirkungen innerhalb von Atomen sowie zwischen Atomen bzw. Molekülen darstellen, soll hier kurz auf einige Grundlagen der Elektrostatik eingegangen werden, die bei der Arbeit mit molekularen Wechselwirkungen gebraucht werden. Weiterführende Informationen finden sich z.B. in „Theory of Molecular Fluids“ von Gray und Gubbins [79].

Grundlage der Elektrostatik ist das Coulomb-Gesetz, das die Kraft \mathbf{F} , die zwei Ladungen q_1 und q_2 im Abstand \mathbf{r} aufeinander ausüben, beschreibt:

$$\mathbf{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (\text{C.1})$$

dabei ist ϵ_0 die Dielektrizitätszahl des Vakuums. Der Faktor $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ rührt von den Definitionen der Einheiten im SI-System her. Oft werden elektrostatische Einheiten verwendet, um die Gleichungen kürzer zu halten, dann entfällt dieser Vorfaktor. Da im Simulationsprogramm `gibbs` SI-Einheiten verwendet werden, werden hier alle Formeln im SI-System angegeben. Ausgehend von dem Coulomb-Gesetz läßt sich die Wechselwirkungsenergie $U = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s}$ berechnen. Weitere wichtige Größen, die oft benötigt werden, sind das elektrische Feld \mathbf{E} und das Potential V . Sie werden folgendermaßen definiert:

$$\mathbf{E} = \mathbf{F}/q, \quad (\text{C.2})$$

$$V = U/q \quad (\text{C.3})$$

Damit ergibt sich für Punktladungen

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (\text{C.4})$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (\text{C.5})$$

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r} \quad (\text{C.6})$$

Wird ein elektrisches Feld von mehreren Ladungen erzeugt, so gilt das Superpositionsprinzip

$$\mathbf{E} = \sum_i \mathbf{E}_i, \quad (\text{C.7})$$

d.h. elektrostatische Wechselwirkungen sind streng additiv.

Moleküle bestehen üblicherweise neben den Kernen, die als Ladungspunkte angenommen werden können, aus einer kontinuierlichen Ladungsverteilung, die durch die Elektronen erzeugt wird. Es ist sinnvoll, diese Ladungsverteilung in Multipole zu entwickeln (eine Reihenentwicklung, s. Kap. C.2.3), um die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Molekülen mit geringem Aufwand anzunähern.

C.2 Multipole

C.2.1 Dipole

Ein elektrischer Dipol $\boldsymbol{\mu}$ ist folgendermaßen definiert:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \, d\mathbf{r} \quad (\text{C.8})$$

Dabei sind die q_i die Ladungen an den Orten \mathbf{r}_i bzw. $\rho(\mathbf{r})$ ist die Ladungsdichte am Ort \mathbf{r} . D.h., daß das Dipolmoment abhängig von der Lage des Koordinatensystems (KOS) ist. Bei linearen Molekülen verwendet man meist die Konvention, daß die z -Achse des KOS mit der Symmetrieachse des Moleküls übereinstimmt. Dann ist $\mu_x = \mu_y = 0$ und das Dipolmoment kann durch einen Skalar $\mu = \mu_z$ angegeben werden. Bei $D_{\infty,h}$ -Molekülen ist das Dipolmoment aus Symmetriegründen immer 0. Gibt man die Orientierung des Moleküls in einem Laborkoordinatensystem (LKOS) mittels eines Einheitsvektors \mathbf{n} an, dessen Richtung mit der Symmetrieachse des Moleküls übereinstimmt, so gilt für das Dipolmoment dieses Moleküls im LKOS

$$\boldsymbol{\mu} = \mu \mathbf{n} \quad (\text{C.9})$$

Diese Zusammenhänge sind eigentlich trivial, wurden aber der Vollständigkeit halber erwähnt, da sie bei Quadrupolen nicht so offensichtlich sind.

Einheiten des Dipols

Da das Programmpaket **Gaussian** Dipol-Ergebnisse in Debye ausgibt, Dipolmomente in der Literatur in verschiedenen Einheiten angegeben werden und im Programm **gibbs** die Länge in Ångström und alle anderen Größen in SI-Einheiten

verarbeitet werden, werden diese Einheiten und ihre Umrechnungsfaktoren hier kurz vorgestellt.

- SI-Einheit: Cm
- elektrostatische Einheit: esu

$$1 \text{ esu} = 3,336 \cdot 10^{-12} \text{ Cm}$$

- Debye: D

$$\begin{aligned} 1 \text{ D} &= 10^{-18} \text{ esu} \\ &= 0,2082 \text{ e\AA} \end{aligned}$$

- atomare Einheit ea_0

$$\begin{aligned} 1 \text{ au} &= 2,542 \cdot 10^{-18} \text{ esu} \\ &= 2,542 \text{ D} \\ &= 8,478 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} \end{aligned}$$

- im Programm gibbs: C\AA

$$\begin{aligned} 1 \text{ C\AA} &= 10^{-10} \text{ Cm} \\ &= 0,1180 \cdot 10^{20} \text{ au} \end{aligned}$$

- weitere Einheit: e\AA

$$1 \text{ e\AA} = 4,802 \text{ D}$$

C.2.2 Quadrupole

Analog zur Definition des Dipols existiert folgende Definition des Quadrupolmoments:

$$\mathbf{Q} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \mathbf{r} \, d\mathbf{r} \quad (\text{C.10})$$

Der Term $\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i$ bedeutet das „Aneinandermultiplizieren“ der beiden Vektoren, nicht das Skalarprodukt. Das Ergebnis ist also keine Zahl, sondern eine 3×3 Matrix mit den Komponenten $(\mathbf{r} \mathbf{r})_{\alpha\beta} = r_\alpha r_\beta$, d.h. das Aneinandermultiplizieren ist nicht kommutativ.

Diese Definition liegt z.B. den im Programm *Gaussian* berechneten Quadrupolen zugrunde. Der Tensor \mathbf{Q} ist symmetrisch, aber nicht spurlos, hat also 6 unabhängige Komponenten. Da sich mit Hilfe der Elektrostatik zeigen läßt, daß

man ein beliebiges Vielfaches der Einheitsmatrix ($\lambda \mathbf{1}$) zu einem Quadrupol hinzuaddieren kann, ohne seine Eigenschaften zu verändern, ist eine dieser Komponenten redundant. Dies kann man ausnutzen, um ein spurloses Quadrupolmoment Θ zu definieren, welches nur noch 5 unabhängige Komponenten enthält:

$$\Theta = \frac{3}{2}(\mathbf{Q} - \frac{1}{3}\text{Sp}(\mathbf{Q})\mathbf{1}) = \frac{1}{2} \sum_i q_i (3\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i - r_i^2 \mathbf{1}) \quad (\text{C.11})$$

($\text{Sp}(\mathbf{M}) = \sum M_{ii}$: Spur einer Matrix) Bei linearen Molekülen kann man das Molekülkoordinatensystem so legen, daß eine Achse des KOS, z.B. die z -Achse, mit der Symmetrieachse des Moleküls übereinstimmt. Dann sind alle Nicht-Diagonal-Elemente von Θ gleich 0 und daher haben lineare Moleküle ein skalares Quadrupolmoment $\Theta = \Theta_{zz}$ ($\Theta_{xx} = \Theta_{yy} = -\frac{1}{2}\Theta_{zz}$). Anhand der Definitionen der beiden Quadrupolmomente ist direkt ersichtlich, wie sich das Quadrupolmoment Θ linearer Moleküle aus den von *Gaussian* berechneten Quadrupolkomponenten berechnen läßt:

$$\Theta = Q_{zz} - \frac{1}{2}Q_{xx} - \frac{1}{2}Q_{yy} = Q_{zz} - Q_{xx} = Q_{zz} - Q_{yy} \quad (\text{C.12})$$

Das Quadrupolmoment im LKOS berechnet sich aus dem Quadrupolmoment Θ zu

$$\Theta = \Theta(3\mathbf{nn} - \mathbf{1})/2 \quad (\text{C.13})$$

dabei ist \mathbf{n} ein Einheitsvektor in Richtung der Symmetrieachse des Moleküls.

Einheiten für Quadrupole

- SI-Einheit: Cm^2
- elektrostatische Einheit: esu

$$1 \text{ esu} = 3,336 \cdot 10^{-14} \text{ Cm}^2$$

- Buckingham: B

$$\begin{aligned} 1 \text{ B} &= 1 \text{ D}\text{\AA} \\ &= 10^{-26} \text{ esu} \\ &= 3,336 \cdot 10^{40} \text{ Cm}^2 \\ &= 0,2082 \text{ e}\text{\AA}^2 \end{aligned}$$

- atomare Einheit ea_0^2

$$\begin{aligned} 1 \text{ au} &= 1,345 \cdot 10^{-26} \text{ esu} \\ &= 4,487 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2 \\ &= 1,345 \text{ B} \end{aligned}$$

- im Programm gibbs: $\text{C}\text{\AA}^2$

$$\begin{aligned} 1 \text{ C}\text{\AA}^2 &= 10^{-20} \text{ Cm} \\ &= 0,2229 \cdot 10^{20} \text{ au} \end{aligned}$$

- außerdem: $e\text{\AA}^2$

$$\begin{aligned} 1 e\text{\AA}^2 &= 1,602 \cdot 10^{-39} \text{ Cm} \\ &= 4,802 \text{ B} \end{aligned}$$

C.2.3 Höhere Multipole und Wechselwirkungstensoren

Die allgemeine Definition für einen spurlosen Multipol l -ter Ordnung lautet:

$$\mathbf{M}^{(l)} = \frac{(-1)^l}{l!} \sum_i q_i r_i^{2l+1} \mathbf{T}^{(l)}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{C.14})$$

$$= \frac{(-1)^l}{l!} \int \rho(\mathbf{r}) r^{2l+1} \mathbf{T}^{(l)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.15})$$

$$\text{mit } \mathbf{T}^{(l)} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \nabla^l (1/r) \quad (\text{C.16})$$

Die Symbole $\mathbf{T}^{(l)}$ heißen Wechselwirkungstensoren, da mit ihrer Hilfe die Wechselwirkungsenergien sowie die Felder und Potentiale zwischen und von Multipolen auf elegante Weise ausgedrückt werden können.

$$\mathbf{E} = \sum_l -a_l \mathbf{M}^{(l)} [l] \mathbf{T}^{(l+1)} \quad (\text{C.17})$$

$$V = \sum_l a_l \mathbf{M}^{(l)} [l] \mathbf{T}^{(l)} \quad (\text{C.18})$$

$$U = \sum_l \sum_s a_l a_s \mathbf{M}^{(l)} [l] \mathbf{T}^{(s+l)} [s] \mathbf{M}^{(s)} \quad (\text{C.19})$$

$$\text{mit } a_l = (-1)^l \frac{2^l l!}{(2l)!}$$

$[l]$ bedeutet dabei die l -fache Tensorkontraktion, wobei sich die Elemente $(\mathbf{T}^{(k)} [l] \mathbf{U}^{(m)})_{\alpha_1, \dots, \alpha_{k-l}, \beta_{l+1}, \dots, \beta_m}$ der l -fachen Kontraktion der Tensoren $\mathbf{T}^{(k)}$ und $\mathbf{U}^{(m)}$ (mit $k, m \geq l$) folgendermaßen berechnen:

$$(\mathbf{T}^{(k)} [l] \mathbf{U}^{(m)})_{\alpha_1, \dots, \alpha_{k-l}, \beta_{l+1}, \dots, \beta_m} = \sum_{\gamma_1} \dots \sum_{\gamma_l} T_{\alpha_1, \dots, \alpha_{k-l}, \gamma_1, \dots, \gamma_l}^{(k)} U_{\gamma_1, \dots, \gamma_l, \beta_{l+1}, \dots, \beta_m}^{(m)} \quad (\text{C.20})$$

Die in dieser Arbeit benutzen ein- oder zweifachen Kontraktionen werden in Anlehnung an das Skalarprodukt auch durch Punkte angegeben ($[1] = \bullet$, $[2] = \bullet\bullet$) und lauten z. B. für Tensoren 2. Ordnung explizit:

$$(\mathbf{T}^{(2)} \bullet \mathbf{U}^{(2)})_{\alpha, \beta} = \sum_{\gamma} T_{\alpha, \gamma}^{(2)} U_{\gamma, \beta}^{(2)} \quad (\text{C.21})$$

$$(\mathbf{T}^{(2)} \bullet\bullet \mathbf{U}^{(2)}) = \sum_{\gamma} \sum_{\delta} T_{\delta, \gamma}^{(2)} U_{\gamma, \delta}^{(2)} \quad (\text{C.22})$$

Die benutzten Wechselwirkungstensoren $T^{(0)}$ bis $\mathbf{T}^{(4)}$ lauten explizit

$$T^{(0)} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} 1/r \quad (\text{C.23})$$

$$\mathbf{T}^{(1)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r} r^{-2} \quad (\text{C.24})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T}^{(2)} &= \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \left(3 \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} - \mathbf{1} \right) r^{-3} \\ &= \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} (3\mathbf{n}\mathbf{n} - \mathbf{1}) r^{-3} \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T}^{(3)} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(15 \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^3} - 3 \left(\frac{\mathbf{r}\mathbf{1}\mathbf{1}}{r} + \frac{\mathbf{1}\mathbf{r}\mathbf{1}}{r} + \frac{\mathbf{1}\mathbf{1}\mathbf{r}}{r} \right) \right) r^{-4} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} (15\mathbf{n}\mathbf{n}\mathbf{n} - 3(\mathbf{n}\mathbf{1}\mathbf{1} + \mathbf{1}\mathbf{n}\mathbf{1} + \mathbf{1}\mathbf{1}\mathbf{n})) r^{-4} \end{aligned} \quad (\text{C.26})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T}^{(4)} &= \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} (105\mathbf{n}\mathbf{n}\mathbf{n}\mathbf{n} + 3(\mathbf{1}\mathbf{1}\mathbf{1}\mathbf{1})) \\ &\quad - 15(\mathbf{1}\mathbf{1}\mathbf{n}\mathbf{n} + \mathbf{1}\mathbf{n}\mathbf{1}\mathbf{n} + \mathbf{n}\mathbf{1}\mathbf{1}\mathbf{n} + \mathbf{n}\mathbf{n}\mathbf{1}\mathbf{1} + \mathbf{n}\mathbf{1}\mathbf{n}\mathbf{1} + \mathbf{1}\mathbf{n}\mathbf{n}\mathbf{1}) r^{-5} \end{aligned} \quad (\text{C.27})$$

mit $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{r}$

Bei dem Kohlenmonoxid-Wechselwirkungs-Potential werden neben dem Dipol- und Quadrupolmoment auch das Oktopol- und Hexadekapolmoment verwendet. Daher werden hier die für die Umrechnung der *Gaussian*-Ergebnisse nötigen Informationen zusammengefaßt:

Oktopole

Im Programm *Gaussian* wird folgende Definition des Oktopolmoments verwendet:

$$\mathbf{O} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r}\mathbf{r}\mathbf{r} d\mathbf{r} \quad (\text{C.28})$$

Genau wie beim Quadrupolmoment existiert auch ein spurloses Oktopolmoment:

$$\mathbf{\Omega} = \frac{1}{2} \sum_i (q_i (5\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i - r_i^2 (\mathbf{r}\mathbf{1}\mathbf{1} + \mathbf{1}\mathbf{r}\mathbf{1} + \mathbf{1}\mathbf{1}\mathbf{r}))) \quad (\text{C.29})$$

Bei linearen Molekülen genügt wieder ein Skalar, um das Moment eindeutig festzulegen. Entspricht die z -Achse des Koordinatensystems der Symmetrieachse des Moleküls, so gilt:

$$\Omega = \Omega_{zzz} = O_{zzz} - \frac{3}{2}O_{xxz} - \frac{3}{2}O_{yyz} = O_{zzz} - 3O_{xxz} = O_{zzz} - 3O_{yyz} \quad (\text{C.30})$$

Im Programm *Gaussian* wird für das Oktopolmoment die Einheit $\text{D}\text{\AA}^2$ verwendet, im Rahmen des hier verwendeten Molekülmodells jedoch $e\text{\AA}^3$. Es gilt $1 \text{ D}\text{\AA}^2 = 0,2082 e\text{\AA}^3$.

Hexadekapole

Auch beim Hexadekapolmoment werde zwei verschiedene Definitionen verwendet:

$$\mathbf{H} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \mathbf{r} \mathbf{r} \mathbf{r} \, d\mathbf{r} \quad (\text{C.31})$$

und

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{8} \sum_i (q_i (35 \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i + r_i^4 (\mathbf{1111}) \\ &\quad - 5r_i^2 (\mathbf{11rr} + \mathbf{1r1r} + \mathbf{r11r} + \mathbf{rr11} + \mathbf{r1n1} + \mathbf{1rn1}))) \end{aligned} \quad (\text{C.32})$$

Bei linearen Molekülen genügt auch beim Oktopolmoment wieder ein Skalar, um das Moment eindeutig festzulegen. Entspricht die z -Achse des Koordinatensystems der Symmetrieachse des Moleküls, so gilt:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_{zzzz} \\ &= \frac{1}{8} (8H_{zzzz} - 24H_{xxzz} - 24H_{yyzz} + 6H_{xxyy} + 3H_{xxxx} + 3H_{yyyy}) \\ &= H_{zzzz} - 6H_{xxzz} + \frac{3}{4}H_{xxyy} + \frac{3}{4}H_{xxxx} \end{aligned} \quad (\text{C.33})$$

Im Programm *Gaussian* wird für das Hexadekapolmoment die Einheit $\text{D}\text{\AA}^3$ verwendet, hier jedoch $e\text{\AA}^4$. Es gilt $1 \text{ D}\text{\AA}^3 = 0,2082 e\text{\AA}^4$.

Abhängigkeit der Multipolmomente von der Wahl des Ursprungs des KOS

Multipole ab dem Quadrupolmoment hängen für eine gegebene Ladungsverteilung von der Wahl des Ursprungs des KOS ab, da die Orte der Ladungen nicht linear in diese Multipole eingehen. Da der Bezugspunkt für die Multipole im Programm *Gaussian* immer der Schwerpunkt der Moleküle ist, die hier untersuchten Molekülmodelle jedoch so definiert wurden, daß der Mittelpunkt zwischen den

beiden Zentren der Ursprung des Koordinatensystems ist, ist bei Kohlenmonoxid eine Transformation der Multipolmomente nötig.

Für den hier vorliegenden Fall einer linearen Anordnung von Ladungen q_C und q_O im Abstand r vom KOS-Ursprung sowie q_{CC} und q_{OO} im Abstand $2r$ von diesem Punkt, gilt für die Veränderung der Multipolmomente bei einer Verschiebung des KOS-Ursprungs Δr entlang der Symmetrieachse

$$\Delta\Theta = (2(q_{OO} - q_{CC}) + q_O - q_C)2r\Delta r \quad (\text{C.34})$$

$$\Delta\Omega = (2(q_{OO} - q_{CC}) + q_O - q_C)3r\Delta r^2 \quad (\text{C.35})$$

$$- (4(q_{OO} + q_{CC}) + q_O + q_C)3r^2\Delta r \quad (\text{C.36})$$

$$\Delta\Phi = (2(q_{OO} - q_{CC}) + q_O - q_C)4r\Delta r^3 \quad (\text{C.37})$$

$$- (4(q_{OO} + q_{CC}) + q_O + q_C)6r^2\Delta r^2 \quad (\text{C.38})$$

$$+ (8(q_{OO} - q_{CC}) + q_O - q_C)4r^3\Delta r \quad (\text{C.39})$$

C.3 Polarisierbarkeit

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich immer auf feststehende Ladungsverteilungen. Befinden sich jedoch Atome oder Moleküle in einem elektrischen Feld, so wirkt eine Kraft auf die positiven Kerne und eine Kraft in die entgegengesetzte Richtung auf die Elektronenhülle. Dies bewirkt eine Veränderung der Ladungsverteilung und damit ein induziertes Dipolmoment. Bei geringen Feldstärken ist das induzierte Dipolmoment in guter Näherung proportional zum angelegten Feld. Bei isotropen Teilchen ist die Polarisierbarkeit α der zugehörige Proportionalitätsfaktor, bei anisotropen Molekülen tritt an deren Stelle der Polarisierbarkeitstensor $\boldsymbol{\alpha}$.

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E} \quad (\text{C.40})$$

Bei starken Feldstärken wird die Polarisierbarkeit oft in eine Reihe in der Feldstärke entwickelt, es kommen also noch quadratische, kubische usw. Terme hinzu. Außerdem können elektrische Felder auch höhere Multipole induzieren und Gradienten des elektrischen Feldes induzieren noch einmal Multipole. Alle diese Effekte werden hier vernachlässigt, weil ihr Einfluß auf das Verhalten von elektrisch neutralen Fluiden recht gering ist.

Beim Polarisierbarkeitstensor sind die Außerdiagonalelemente grundsätzlich 0. Bei linearen Molekülen existieren sogar nur 2 unabhängige Komponenten; die eine gibt die Polarisierbarkeit parallel zur Symmetrieachse an (α_{\parallel}) und die andere die Polarisierbarkeit in den Richtungen, die senkrecht dazu sind (α_{\perp}). Wenn die z -Achse die Symmetrieachse ist, gilt $\alpha_{zz} = \alpha_{\parallel}$ und $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{\perp}$. Anstelle dieser Schreibweise wird auch oft die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha} = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ und der Anisotropiefaktor $\kappa = 1/3(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ verwendet. Ähnlich wie beim Quadrupolmoment kann man auch den Polarisierbarkeitstensor eines linearen

Moleküls im LKOS in Abhängigkeit der Molekülorientierung \mathbf{n} berechnen

$$\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\mathbf{nn} + \alpha_{\perp}\mathbf{1} \quad (\text{C.41})$$

Mit der Polarisation eines Teilchens in einem elektrischen Feld geht immer ein Energiegewinn einher:

$$U_{\text{ind}} = -\frac{1}{2}\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{E} = -\frac{1}{2}\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{E} \quad (\text{C.42})$$

Setzt man Gl. C.17 in Gl. C.42 ein, so kann man berechnen, wie ein Molekül (a) ein Dipol in einem polarisierbaren Molekül (b) erzeugt und dieser mit dem Feld eines Moleküls (c) wechselwirkt. Damit erhält man den ersten Beitrag zur 2-Körper-Induktions-Energie (wenn $a = c$) bzw. 3-Körper-Induktions-Energie (wenn $a \neq c$). Für die ersten beiden Multipolmomente, also das Dipol- und das Quadrupolmoment, ergibt das explizit:

$$U_{\text{ind, DD1,2,3}} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\mu}_1\cdot\mathbf{T}_{12}^{(2)}\cdot\boldsymbol{\alpha}_2\cdot\mathbf{T}_{23}^{(2)}\cdot\boldsymbol{\mu}_3 \quad (\text{C.43})$$

$$U_{\text{ind, DQ1,2,3}} = \frac{1}{6}\boldsymbol{\mu}_1\cdot\mathbf{T}_{12}^{(2)}\cdot\boldsymbol{\alpha}_2\cdot\mathbf{T}_{23}^{(3)}\cdot\boldsymbol{\Theta}_3 \quad (\text{C.44})$$

$$U_{\text{ind, QQ1,2,3}} = \frac{1}{18}\boldsymbol{\Theta}_1\cdot\mathbf{T}_{12}^{(3)}\cdot\boldsymbol{\alpha}_2\cdot\mathbf{T}_{23}^{(3)}\cdot\boldsymbol{\Theta}_3 \quad (\text{C.45})$$

Wenn die Moleküle ausschließlich Quadrupole tragen, wie es beim hier verwendeten Stickstoffmodell der Fall ist, ist die Induktionsenergie

$$U_{\text{ind1,2,3}} = U_{\text{ind, QQ1,2,3}} \quad (\text{C.46})$$

Bei Kohlenmonoxid werden für die 3-Körper-Induktionsenergie die zwei ersten Multipolmomente, also das Dipol- und das Quadrupolmoment, berücksichtigt.

$$U_{\text{ind1,2,3}} = U_{\text{ind, DD1,2,3}} + U_{\text{ind, DQ1,2,3}} + U_{\text{ind, QD1,2,3}} + U_{\text{ind, QQ1,2,3}} \quad (\text{C.47})$$

$$= \frac{1}{2}\left(\boldsymbol{\mu}_1\cdot\mathbf{T}_{12}^{(2)} + \frac{1}{3}\boldsymbol{\Theta}_1\cdot\mathbf{T}_{12}^{(3)}\right)\cdot\boldsymbol{\alpha}_2\cdot\left(\mathbf{T}_{23}^{(2)}\cdot\boldsymbol{\mu}_3 + \frac{1}{3}\mathbf{T}_{23}^{(3)}\cdot\boldsymbol{\Theta}_3\right) \quad (\text{C.48})$$

Einheiten der Polarisierbarkeit

Für die Polarisierbarkeit sind neben der SI-Einheit ($\text{C}^2\text{m}^2/\text{J}$) folgende Einheiten in Gebrauch [79]:

- elektrostatische Einheiten: cm^3
- atomare Einheiten: a_0^3

$$\begin{aligned} 1 \text{ au} &= 0,1482\cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ &= 0,1649\cdot 10^{-40} \text{ C}^2\text{m}^2/\text{J} \end{aligned}$$

- Ångström-Einheiten: Å³

$$\begin{aligned} 1 \text{ Å}^3 &= 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ &= 1,1127 \cdot 10^{20} \text{ C}^2 \text{ Å}^2 / \text{J} \end{aligned}$$

- im Programm `gibbs`: C²Å²/J

$$1 \text{ C}^2 \text{ Å}^2 / \text{J} = 6,065 \cdot 10^{20} \text{ au}$$

Anhang D

Kugelflächenfunktionen

Die Anwendungen von Kugelflächenfunktionen sind sehr vielfältig, entsprechend umfangreich ist dieses Thema. Aus diesem Grund soll hier nur ein kurzer Überblick über einige Aspekte der Kugelflächenfunktionen, die im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind, gegeben werden. Im wesentlichen sollen die verwendeten Symbole eindeutig definiert werden. Einführungen in Kugelflächenfunktionen, die weit über dieses Kapitel hinausgehen, findet man z.B. in [79] und [24].

Eine Kugelflächenfunktion wird folgendermaßen definiert:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (\text{D.1})$$

$$Y_{l-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{lm}(\theta, \phi)^* \quad (\text{D.2})$$

$$\text{mit } m \geq 0 \quad (\text{D.3})$$

Dabei ist $l = 0, 1, 2, \dots$ und $m = -l, -l+1, \dots, l$. Y^* ist das konjugiert Komplexe zu Y und die Symbole P_l^m bedeuten assoziierte Legendre-Funktionen

$$P_{lm}(\cos \theta) = \frac{(1 - \cos^2 \theta)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\cos^2 \theta - 1)^l \quad (\text{D.4})$$

Die zur Modellierung des CO-Potentials eingesetzten Kugelflächenfunktionen lau-

ten explizit:

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (\text{D.5})$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \quad (\text{D.6})$$

$$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{i\phi} \quad (\text{D.7})$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (\text{D.8})$$

$$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{i\phi} \quad (\text{D.9})$$

$$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2(\theta) e^{i2\phi} \quad (\text{D.10})$$

$$Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3(\theta) - 3 \cos(\theta)) \quad (\text{D.11})$$

$$Y_{31} = -\sqrt{\frac{12}{64\pi}} \sin(\theta) (5 \cos^2(\theta) - 1) e^{i\phi} \quad (\text{D.12})$$

$$Y_{32} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2(\theta) \cos(\theta) e^{i2\phi} \quad (\text{D.13})$$

$$Y_{33} = -\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3(\theta) e^{i3\phi} \quad (\text{D.14})$$

$$Y_{40} = \sqrt{\frac{9}{256\pi}} (35 \cos^4(\theta) - 30 \cos^2(\theta) + 3) \quad (\text{D.15})$$

$$Y_{41} = -\sqrt{\frac{45}{64\pi}} \sin(\theta) (7 \cos^3(\theta) - 3 \cos(\theta)) e^{i\phi} \quad (\text{D.16})$$

$$Y_{42} = \sqrt{\frac{225}{1140\pi}} \sin^2(\theta) (7 \cos^2(\theta) - 1) e^{i2\phi} \quad (\text{D.17})$$

$$Y_{50} = \sqrt{\frac{11}{256\pi}} (63 \cos^5(\theta) - 35 \cos^3(\theta) + 15 \cos(\theta)) \quad (\text{D.18})$$

$$Y_{51} = -\sqrt{\frac{55}{1536\pi}} \sin(\theta) (63 \cos^4(\theta) - 21 \cos^2(\theta) + 3) e^{i\phi} \quad (\text{D.19})$$

$$Y_{60} = \sqrt{\frac{13}{256\pi}} (231 \cos^6(\theta) - 315 \cos^4(\theta) + 35 \cos^2(\theta) - 5) \quad (\text{D.20})$$

Will man die Wechselwirkung zwischen 2 Molekülen in Kugelflächenfunktionen entwickeln, muß man diese Entwicklung gleichzeitig an beiden Molekülen vornehmen. Bei linearen Molekülen spielen die Winkel ϕ_1 und ϕ_2 keine Rolle, sondern nur ihre Differenz $\Delta\phi$ oder einfach ϕ . Ferner läßt sich zeigen, daß $m_1 = m_2 = m \in$

$[0, \min(l_1, l_2)]$ sein muß. Damit läßt sich ein Potentialparameter X , der von der Orientierung der zwei Moleküle abhängt, folgendermaßen in Kugelflächenfunktionen entwickeln

$$X(\alpha, \beta, \phi) = \sum_{l_1, l_2, m} x_{l_1, l_2, m} Y_{l_1 m}(\alpha, 0) Y_{l_2 - m}(\beta, \phi) \quad (\text{D.21})$$

Da hier nur Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Molekülen betrachtet werden, gilt für die Entwicklungskoeffizienten $x_{l_1, l_2, m} = x_{l_2, l_1, m}$. Der Parameter $l = l_1 + l_2$ gibt eine Art „Gesamtordnung“ an. Zu einem l , wie in Kap. 5.3.1 verwendet, gehören also mehrere Kugelflächenfunktionen. Tabelle D.1 zeigt die Funktionen, die zu einer Entwicklungszahl l gehören.

l	$l_1 l_2 m$
0	000
1	100
2	200, 110, 111
3	300, 210, 211
4	400, 310, 311, 220, 221, 222
5	500, 410, 411, 320, 321, 322
6	600, 510, 511, 420, 421, 422, 330, 331, 332, 333

Tabelle D.1: Zu einer „Gesamtordnung“ l gehörige Kugelflächenfunktionen.

Anhang E

Tabellen

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
3,6	0	0	0	12539	11145	10559
4	0	0	0	2549,5	2196,3	2047,6
4,5	0	0	0	170,44	103,83	75,784
5	0	0	0	-75,77	-89,61	-95,437
5,5	0	0	0	-58,09	-57,93	-57,863
7	0	0	0	-6,61	-4,54	-3,6684
10	0	0	0	0,49	0,87	1,03
3,6	45	0	0	4365,2	3558,2	3218,4
4	45	0	0	571,81	276,26	151,82
4,5	45	0	0	-135,66	-299,2	-368,06
5	45	0	0	-110,02	-208,84	-250,45
5,5	45	0	0	-48,4	-104,83	-128,59
7	45	0	0	-2,78	-16,73	-22,604
10	45	0	0	-1,6	-1,6	-1,6
3,2	90	0	0	7764,5	6374,3	5789
3,4	90	0	0	3287,7	2448,6	2095,2
3,6	90	0	0	1163,2	654,83	440,8
4	90	0	0	-134,97	-378,95	-481,68
4,5	90	0	0	-202,53	-369	-439,09
5	90	0	0	-90,92	-209,68	-259,68
5,5	90	0	0	-18,6	-113,29	-153,16
7	90	0	0	3,65	-22,63	-33,695
10	90	0	0	-3,39	-3,41	-3,4184
3,2	135	45	0	5670,2	4786,3	4414,1
3,4	135	45	0	2256,9	1768,5	1562,9
3,6	135	45	0	640,06	367,27	252,41
4	135	45	0	-320,14	-415,03	-454,98
4,5	135	45	0	-328,81	-360,04	-373,19

Tabelle E.1: N₂-CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
5	135	45	0	-200,06	-210,43	-214,8
5,5	135	45	0	-114,78	-118,14	-119,55
7	135	45	0	-26,05	-26,37	-26,505
10	135	45	0	-3,18	-3,19	-3,1942
3	90	45	0	7294,7	6119,2	5624,3
3,2	90	45	0	3134,7	2432,1	2136,3
3,4	90	45	0	1135,7	734,76	565,96
3,6	90	45	0	232,91	12,87	-79,778
4	90	45	0	-224,87	-323,16	-364,55
4,5	90	45	0	-164,1	-240,36	-272,47
5	90	45	0	-77,32	-134,56	-158,66
5,5	90	45	0	-30,61	-71,63	-88,902
7	90	45	0	-6,25	-13,83	-17,022
10	90	45	0	-1,94	-1,86	-1,8263
3,4	45	45	0	5405,4	4694,3	4394,8
3,6	45	45	0	2260,6	1897,3	1744,4
4	45	45	0	171,29	72,65	31,117
4,5	45	45	0	-158,82	-182,38	-192,3
5	45	45	0	-112,3	-116,28	-117,96
5,5	45	45	0	-61,01	-59,84	-59,347
7	45	45	0	-9,52	-8,44	-7,9853
10	45	45	0	-0,4	-0,17	-0,0732
2,8	90	90	0	5963,5	5186,6	4859,4
3	90	90	0	2416,1	1976,1	1790,8
3,2	90	90	0	790,21	526,19	415,02
3,4	90	90	0	95,69	-73,9	-145,31
3,6	90	90	0	-166,17	-279,61	-327,37
4	90	90	0	-232,67	-282,01	-302,78
4,5	90	90	0	-146,89	-161,2	-167,23
5	90	90	0	-80,19	-83,42	-84,78
5,5	90	90	0	-43,42	-43,71	-43,832
7	90	90	0	-8,26	-7,89	-7,7342
10	90	90	0	-0,63	-0,51	-0,4595
3	90	45	45	6955,4	5833,2	5360,6
3,2	90	45	45	2965	2290,7	2006,7
3,4	90	45	45	1048,1	662,41	500,02
3,6	90	45	45	185,7	-25,63	-114,61
4	90	45	45	-241,25	-336,7	-376,89
4,5	90	45	45	-171,97	-247,9	-279,87
5	90	45	45	-82,53	-139,86	-164
5,5	90	45	45	-33,78	-74,84	-92,128

Tabelle E.1: N_2 -CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
7	90	45	45	-7,22	-14,55	-17,636
10	90	45	45	-2,12	-2,06	-2,0347
3,4	45	45	45	4651,6	3992,4	3714,9
3,6	45	45	45	1875,9	1534,2	1390,4
4	45	45	45	54,87	-42,43	-83,398
4,5	45	45	45	-198,18	-223,21	-233,75
5	45	45	45	-131,61	-136,83	-139,03
5,5	45	45	45	-72,26	-72,01	-71,905
7	45	45	45	-12,73	-11,92	-11,579
10	45	45	45	-0,91	-0,72	-0,64
2,8	90	90	45	5452,7	4704,1	4388,9
3	90	90	45	2182,2	1748,9	1566,4
3,2	90	90	45	677,93	413,87	302,69
3,4	90	90	45	36,88	-134,15	-206,16
3,6	90	90	45	-200,92	-315,71	-364,04
4	90	90	45	-249,63	-300,1	-321,35
4,5	90	90	45	-156,53	-172,05	-178,58
5	90	90	45	-86,47	-90,64	-92,396
5,5	90	90	45	-47,7	-48,64	-49,036
7	90	90	45	-9,82	-9,63	-9,55
10	90	90	45	-0,93	-0,84	-0,8021
3	90	45	90	6658,9	5568,7	5109,7
3,2	90	45	90	2816,8	2158	1880,6
3,4	90	45	90	971,93	593,73	434,49
3,6	90	45	90	145,01	-62,37	-149,69
4	90	45	90	-255	-349,52	-389,32
4,5	90	45	90	-178,9	-254,99	-287,03
5	90	45	90	-87,45	-144,96	-169,17
5,5	90	45	90	-36,87	-77,97	-95,28
7	90	45	90	-8,21	-15,27	-18,24
10	90	45	90	-2,3	-2,25	-2,2289
3,2	45	45	90	7738,5	6681,4	6236,3
3,4	45	45	90	3320,6	2754,2	2515,8
3,6	45	45	90	1189,2	885,87	758,15
4	45	45	90	-155,27	-250,74	-290,94
4,5	45	45	90	-270,88	-299,03	-310,88
5	45	45	90	-168,5	-176,31	-179,6
5,5	45	45	90	-94,44	-96,02	-96,685
7	45	45	90	-19,31	-19,07	-18,969
10	45	45	90	-2	-1,92	-1,8863
2,8	90	90	90	5033,5	4306,2	4000

Tabelle E.1: N_2 -CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{Å}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
3	90	90	90	1985,9	1557,3	1376,9
3,2	90	90	90	582,08	317,58	206,21
3,4	90	90	90	-13,91	-186,67	-259,41
3,6	90	90	90	-231,35	-347,87	-396,93
4	90	90	90	-265,1	-316,98	-338,82
4,5	90	90	90	-165,73	-182,52	-189,59
5	90	90	90	-92,61	-97,73	-99,886
5,5	90	90	90	-51,96	-53,52	-54,177
7	90	90	90	-11,37	-11,36	-11,356
10	90	90	90	-1,24	-1,17	-1,1405
3,2	45	135	45	6130,8	5205	4815,2
3,4	45	135	45	2493,7	1987,1	1773,8
3,6	45	135	45	761,14	481,56	363,84
4	45	135	45	-285,04	-379,88	-419,81
4,5	45	135	45	-316,56	-347,07	-359,92
5	45	135	45	-193,09	-202,83	-206,93
5,5	45	135	45	-110,06	-112,99	-114,22
7	45	135	45	-24,39	-24,57	-24,646
10	45	135	45	-2,9	-2,87	-2,8574

Tabelle E.1: Berechnete CCSD(T) *Ab-initio*-Energien für Stickstoff. Die Abkürzungen E(VDZ), E(VTZ) und E(V23Z) stehen für CCSD(T)/*aug-cc-pVDZ*-, CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*- und mit der 2-Punkte- r^{-3} -Methode extrapolierte Energien.

Verfahren	$ Q $
Exp.	1,4–1,6 B = $(4,67\text{--}5,34)\cdot 10^{-20}$ CÅ ²
VDZ	1,11 B = $3,703\cdot 10^{-20}$ CÅ ²
VTZ	1,22 B = $4,070\cdot 10^{-20}$ CÅ ²
V23Z	1,26 B = $4,203\cdot 10^{-20}$ CÅ ²

Tabelle E.2: Quadrupolmoment von Stickstoff (die experimentellen Daten wurden einer Zusammenstellung von Gray und Gubbins [79] entnommen; die Abkürzungen VDZ, VTZ und V23Z stehen für HF/*aug-cc-pVDZ*-, HF/*aug-cc-pVTZ*-*Ab-initio*-Ergebnisse und für mit der 2-Punkte- r^{-3} -Methode extrapolierte Daten. 1 B (Buckingham) = $3,336\cdot 10^{-40}$ Cm²).

Verfahren	$\bar{\alpha}$
Exp.	1,69–1,74 Å ³ = (1,880–1,936)·10 ⁻²⁰ CÅ ² /J
VDZ	11,92 a.u. = 1,965·10 ⁻²⁰ CÅ ² /J
VTZ	11,82 a.u. = 1,949·10 ⁻²⁰ CÅ ² /J
V23Z	11,78 a.u. = 1,942·10 ⁻²⁰ CÅ ² /J

Tabelle E.3: Mittlere Polarisierbarkeit von Stickstoff (die experimentellen Daten wurden einer Zusammenstellung von Gray und Gubbins [79] entnommen; die Abkürzungen VDZ, VTZ und V23Z stehen für CCSD(T)/*aug-cc-pVDZ*-, CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*-*Ab-initio*-Ergebnisse und für mit der 2-Punkte- r^{-3} -Methode extrapolierte Daten).

Verfahren	κ
Exp.	0,22–0,27 Å ³ = (0,244–0,300)·10 ⁻²⁰ CÅ ² /J
VDZ	1,717 a.u. = 0,283·10 ⁻²⁰ CÅ ² /J
VTZ	1,563 a.u. = 0,258·10 ⁻²⁰ CÅ ² /J
V23Z	1,498 a.u. = 0,247·10 ⁻²⁰ CÅ ² /J

Tabelle E.4: Anisotropiefaktor der Polarisierbarkeit von Stickstoff (die experimentellen Daten wurden einer Zusammenstellung von Gray und Gubbins [79] entnommen; die Abkürzungen VDZ, VTZ und V23Z stehen für CCSD(T)/*aug-cc-pVDZ*-, CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*-*Ab-initio*-Ergebnisse und für mit der 2-Punkte- r^{-3} -Methode extrapolierte Daten).

Verfahren	r
Exp.	1,10 Å
VDZ	1,121 Å
VTZ	1,104 Å
V23Z	1,097 Å

Tabelle E.5: N–N Bindungslänge im Stickstoffmolekül. (Die experimentelle Bindungslänge stammt von Clarke und Mitarbeitern [43]; die Abkürzungen VDZ, VTZ und V23Z stehen für CCSD(T)/*aug-cc-pVDZ*-, CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*-*Ab-initio*-Ergebnisse und für mit der 2-Punkte- r^{-3} -Methode extrapolierte Daten).

$r_i/\text{Å}$	0,5142	Tabelle E.6: Allgemeine Parameter des <i>Ab-initio</i> -Potentials für Stickstoff. r_i : Abstand der inneren Sites vom Zentrum, r_a : Abstand der äußeren Sites vom Zentrum, q : Ladung der inneren Sites. Das Zentrum trägt die Ladung $-2q$, die äußeren Sites haben keine Ladung.
$r_a/\text{Å}$	0,9685	
q/e	-0,9605	
$f_{ij}^d/\text{Å}$	25	

$D_e/\mu E_h$	$\alpha/\text{\AA}^{-1}$	$r_m/\text{\AA}$	$c_6/\mu E_h \text{\AA}^6$	r_{ij}^d	
30,536	0,95708	4,7836	-40813	1,22	
5,0449	7,05069	2,8994	-2454,2	1,2	
24,161	1,75089	4,0426	-7550,5	1,45	
175,52	1,87710	3,0304	-39085	1,25	
259,33	6,38133	2,1073	-14209	1,1	
24,574	1,55707	3,5331	-4375,2	1,4	

Tabelle E.7: Parameter der Site-Site-Wechselwirkungen des *Ab-initio*-Potentials für Stickstoff.

T/K	$B_2/\text{mol cm}^{-3}$ (experimentell)	$B_2/\text{mol cm}^{-3}$ CCSD(T)/ <i>aug-cc-pV23Z</i>	$B_2/\text{mol cm}^{-3}$ umskaliert
63,1	-404	-381,647	-402,485
69,41	-330	-313,75	-330,25
75,72	-276	-263,58	-277,17
82,03	-236	-225,14	-236,67
88,34	-204	-194,82	-204,84
94,65	-179	-170,35	-179,22
101	-158	-150,09	-158,06
107,3	-140	-133,28	-140,55
113,6	-126	-119,02	-125,72
119,9	-113	-106,78	-113,01
126,2	-102,1	-96,163	-102,00
138,8	-84,2	-78,681	-83,900
151,4	-70	-64,902	-69,664
164,1	-58,6	-53,700	-58,108
176,7	-49,2	-44,559	-48,689
201,9	-34,7	-30,426	-34,147
227,1	-24,0	-20,042	-23,475
252,4	-15,8	-12,089	-15,309
315,5	-1,8	1,3021	-1,5682
378,6	6,9	9,5500	6,8953
441,7	12,9	15,063	12,557
504,8	17,2	18,958	16,562
631	23,0	23,991	21,751

Tabelle E.8: 2. Virialkoeffizienten von Stickstoff. Die experimentellen Daten stammen aus den *TRC* [80]

T/K	p/bar	$V_l/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V_g/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$H_l/\text{J mol}^{-1}$	$H_g/\text{J mol}^{-1}$
63,148	0,01252	32,282	41541	-12884	-6855,4
65	0,01742	32,544	30653	-12781	-6806,2
70	0,03858	33,319	14759	-12498	-6678,4
75	0,07612	34,195	7904,5	-12210	-6560,3
80	0,1370	35,182	4596,8	-11919	-6454,1
85	0,2290	36,293	2850,1	-11626	-6362,5
90	0,3607	37,552	1857,5	-11328	-6288,4
95	0,5409	38,995	1258,2	-11022	-6234,9
100	0,7789	40,679	877,24	-10705	-6206,6
105	1,0842	42,690	624,09	-10372	-6209,7
110	1,4672	45,180	448,79	-10017	-6254,2
115	1,9390	48,455	322,14	-9628,4	-6358,7
120	2,5133	53,347	225,09	-9176,0	-6568,1
123	2,9147	58,348	173,63	-8832,3	-6804,0
124	3,0593	60,987	155,92	-8686,6	-6926,8
125	3,2099	64,992	136,22	-8500,5	-7103,6
126	3,3674	75,054	107,25	-8154,0	-7477,4
126,2	3,4000	89,206	89,206	-7808,9	-7808,9

Tabelle E.9: Experimentelle thermodynamische Daten von Stickstoff im Flüssig-Gas-Gleichgewicht nach Angus [75]. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase.

T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$U_c/\text{J mol}^{-1}$	p/bar	$\mu/\text{J mol}^{-1}$	$H/\text{J mol}^{-1}$
70 (g)	1,69(52)	-23(7)	0,34(10)	-7600(160)	550(240)
70 (l)	838,7(2,6)	-5508(17)	-0,5(3,2)	-7580(230)	-5509(26)
80 (g)	6,07(79)	-71(11)	1,37(16)	-8009(75)	560(120)
80 (l)	795,0(3,5)	-5105(28)	0,8(3,2)	-7990(230)	-5102(32)
95 (g)	21,7(2,8)	-215(29)	5,30(61)	-8836(71)	470(130)
95 (l)	720,7(7,0)	-4490(50)	4,4(1,6)	-8760(210)	-4473(50)
110 (g)	64,0(7,9)	-543(66)	15,0(1,1)	-9709(47)	110(130)
110 (l)	627,9(9,1)	-3814(50)	14,3(4,2)	-9733(98)	-3751(57)
115 (g)	100(29)	-830(230)	20,8(2,5)	-9996(50)	-250(270)
115 (l)	586(19)	-3540(110)	19,6(3,2)	-10 020(77)	-3445(91)
120 (g)	126(18)	-980(150)	25,8(1,5)	-10 360(40)	-410(170)
120 (l)	518(21)	-3140(100)	25,1(3,7)	-10 360(110)	-3000(110)
122 (g)	160(200)	-1200(1600)	29,3(1,5)	-10 490(20)	-720(220)
122 (l)	420(240)	-2600(1300)	28,5(4,0)	-10 390(100)	-260(1200)

Tabelle E.10: *GEMC*-Simulationsergebnisse und statistische Fehler für Stickstoff. Die Werte wurden mit dem V23Z-Potential berechnet. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase. Die Werte in Klammern repräsentieren die Unsicherheiten der letzten Stelle(n).

T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$U_c/\text{J mol}^{-1}$	p/bar	$\mu/\text{J mol}^{-1}$	$H/\text{J mol}^{-1}$
70 (g)	2,70(37)	-37,6(5,3)	0,544(73)	-7340(72)	530(130)
70 (l)	805,5(3,9)	-5099(23)	-6(19)	-7400(180)	-5119(76)
80 (g)	7,86(52)	-92,6(7,5)	1,74(11)	-7858(39)	527(64)
80 (l)	761,0(2,6)	-4721(18)	-3,9(4,2)	-7854(85)	-4735(28)
95 (g)	28,3(2,6)	-280(29)	6,60(49)	-8688(50)	373(90)
95 (l)	679,8(5,6)	-4101(34)	1,5(4,3)	-8705(94)	-4094(40)
110 (g)	83(17)	-700(140)	17,6(1,8)	-9604(45)	-100(150)
110 (l)	566(13)	-3364(67)	14,8(2,3)	-9624(65)	-3291(64)
115 (g)	150(27)	-1180(190)	24,6(1,4)	-9905(34)	-720(250)
115 (l)	518(20)	-3075(90)	22,7(3,9)	-9944(48)	-2953(110)

Tabelle E.11: *GEMC*-Simulationsergebnisse und statistische Fehler für Stickstoff. Die Werte wurden mit dem V23Z+AT-Potential berechnet. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase. Die Werte in Klammern repräsentieren die Unsicherheiten der letzten Stelle(n).

T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$U_c/\text{J mol}^{-1}$	p/bar	$\mu/\text{J mol}^{-1}$	$H/\text{J mol}^{-1}$
80 (g)	7,21(99)	-84(14)	1,61(21)	-7913(84)	540(150)
80 (l)	763,2(4,6)	-4755(33)	-6(10)	-7820(170)	-4776(44)
95 (g)	26,1(2,5)	-257(27)	6,20(49)	-8730(50)	408(88)
95 (l)	683,7(3,5)	-4142(24)	2,2(4,9)	-8691(98)	-4133(33)
110 (g)	79(14)	-660(110)	17,2(1,5)	-9621(62)	-46(96)
110 (l)	574(14)	-3417(73)	14,9(4,1)	-9637(79)	-3350(110)
115 (g)	149(32)	-1210(260)	24,1(1,2)	-9935(40)	-750(260)
115 (l)	528(12)	-3135(58)	22,0(3,9)	-9903(92)	-3018(78)

Tabelle E.12: *GEMC*-Simulationsergebnisse und statistische Fehler für Stickstoff. Die Werte wurden mit dem V23Z+Stogryn-Potential berechnet. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase. Die Werte in Klammern repräsentieren die Unsicherheiten der letzten Stelle(n).

T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$U_c/\text{J mol}^{-1}$	p/bar	$\mu/\text{J mol}^{-1}$	$H/\text{J mol}^{-1}$
70 (g)	1,21(28)	-17,4(5,7)	0,247(55)	-7800(150)	560(150)
70 (l)	885(15)	-5867(33)	1(13)	-7790(600)	-5864(61)
80 (g)	4,10(49)	-49,4(5,9)	0,93(11)	-8249(78)	590(120)
80 (l)	843,8(2,1)	-5477(19)	0,8(3,3)	-8220(130)	-5474(22)
95 (g)	16,1(1,2)	-166(13)	4,07(26)	-9025(48)	540(96)
95 (l)	775,2(3,7)	-4888(26)	3,4(5,4)	-9040(130)	-4876(35)
110 (g)	46,2(9,1)	-408(89)	11,7(1,5)	-9891(88)	300(180)
110 (l)	692,1(6,8)	-4255(40)	11,5(4,7)	-9850(110)	-4209(42)
120 (g)	88(15)	-740(120)	20,9(1,9)	-10 520(60)	-80(170)
120 (l)	613,7(7,6)	-3725(48)	20,8(2,2)	-10 530(110)	-3631(64)
122 (g)	103(16)	-840(140)	23,3(1,5)	-10 650(30)	-210(150)
122 (l)	595,6(9,5)	-3611(54)	24,2(6,7)	-10 650(100)	-3497(60)

Tabelle E.13: *GEMC*-Simulationsergebnisse und statistische Fehler für Stickstoff. Die Werte wurden mit dem umskalierten Potential berechnet. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase. Die Werte in Klammern repräsentieren die Unsicherheiten der letzten Stelle(n).

T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$U_c/\text{J mol}^{-1}$	p/bar	$\mu/\text{J mol}^{-1}$	$H/\text{J mol}^{-1}$
70 (g)	1,81(22)	-26,3(3,7)	0,368(44)	-7548(68)	540(130)
70 (l)	850,8(2,1)	-5430(17)	-10(5)	-7354(270)	-5464(30)
80 (g)	5,80(61)	-71,3(7,2)	1,30(13)	-8039(68)	560(100)
80 (l)	805,6(1,5)	-5037(10)	-6,5	-8020(130)	-5058(19)
95 (g)	21,7(1,6)	-224(15)	5,25(37)	-8848(47)	455(70)
95 (l)	731,1(4,6)	-4451(32)	-1(3,5)	-8830(170)	-4454(39)
110 (g)	63,9(9,2)	-570(100)	14,6(1,3)	-9735(59)	80(190)
110 (l)	638(12)	-3806(66)	10,4(3,7)	-9740(110)	-3760(72)
120 (g)	133(18)	-1060(150)	25,4(1,4)	-10 390(30)	-530(200)
120 (l)	536(26)	-3190(120)	22,9(3,6)	-10 420(75)	-3070(140)

Tabelle E.14: *GEMC*-Simulationsergebnisse und statistische Fehler für Stickstoff. Die Werte wurden mit dem umskalierten Potential + Axilrod-Teller-Term berechnet. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase. Die Werte in Klammern repräsentieren die Unsicherheiten der letzten Stelle(n).

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
17	0	0	0	1,68	1,54	1,48
13	0	0	0	4,51	4,2	4,07
10	0	0	0	12,28	11,64	11,371
7	0	0	0	43,55	41	39,93
5,5	0	0	0	113,67	91,21	81,75
5	0	0	0	362,37	307,75	284,75
4,5	0	0	0	1800,8	1598,1	1512,7
4	0	0	0	9116,8	8257,2	7895,2
3,6	0	0	0	30922	28522	27512
13	0	45	0	1,85	1,62	1,52
10	0	45	0	3,4	2,71	2,42
7	0	45	0	-3,23	-7,31	-9,03
5,5	0	45	0	-97,94	-89,22	-85,55
5	0	45	0	-137,01	-130,83	-128,23
4,5	0	45	0	169,46	122,01	102,03
4	0	45	0	2554,1	2177,8	2019,3
3,6	0	45	0	10214	8961,7	8434,3
13	0	90	0	-1,46	-1,47	-1,47
10	0	90	0	-5,99	-5,99	-5,99
7	0	90	0	-43,63	-43,77	-43,83
5,5	0	90	0	-173,75	-169,58	-167,82
5	0	90	0	-288,74	-283,07	-280,68
4,5	0	90	0	-406,8	-417,7	-422,29
4	0	90	0	-22,69	-174,95	-239,06
3,6	0	90	0	2320,7	1774,1	1544
3,4	0	90	0	5580,1	4630,9	4231,3
3,2	0	90	0	11893	10305	9636,3
13	0	135	0	-1,83	-1,61	-1,52
10	0	135	0	-4,96	-4,45	-4,24
7	0	135	0	-33,81	-24,04	-19,93
5,5	0	135	0	-110,42	-94,97	-88,47
5	0	135	0	-160,75	-157,99	-156,83
4,5	0	135	0	-87,35	-141,08	-163,7
4	0	135	0	1129,5	845,69	726,2
3,6	0	135	0	6257,6	5462,3	5127,5
3,4	0	135	0	13040	11713	11154
17	0	180	0	-0,75	-0,6	-0,54
13	0	180	0	-1,4	-1,06	-0,92
10	0	180	0	-2,71	-2,13	-1,89
7	0	180	0	-46,85	-17,12	-4,60

Tabelle E.15: CO-CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
5,5	0	180	0	-136,69	-48,55	-11,44
5	0	180	0	-126,81	-70,45	-46,72
4,5	0	180	0	268,46	181,32	144,63
4	0	180	0	3166,9	2728,8	2544,3
3,6	0	180	0	14231	12913	12358
17	45	45	0	1,09	0,97	0,92
13	45	45	0	2,72	2,45	2,34
10	45	45	0	6,62	6	5,74
7	45	45	0	16,6	14,33	13,37
5,5	45	45	0	4,23	-7,42	-12,33
5	45	45	0	12,44	-12,25	-22,65
4,5	45	45	0	231,55	161,57	132,1
4	45	45	0	1763,6	1479,2	1359,4
3,6	45	45	0	6948,2	6068,4	5698
3,4	45	45	0	13000	11538	10923
13	45	45	45	2,12	1,88	1,78
10	45	45	45	4,57	4,04	3,82
7	45	45	45	4,36	2,5	1,72
5,5	45	45	45	-40,75	-50,68	-54,86
5	45	45	45	-67,54	-88,87	-97,85
4,5	45	45	45	62,62	0,49	-25,67
4	45	45	45	1292,1	1032,3	922,91
3,6	45	45	45	5627,9	4817,5	4476,3
3,4	45	45	45	10677	9329,9	8762,8
13	45	45	90	0,79	0,61	0,53
10	45	45	90	0,19	-0,18	-0,34
7	45	45	90	-20,44	-21,51	-21,96
5,5	45	45	90	-126,79	-133,79	-136,74
5	45	45	90	-216,69	-232,29	-238,86
4,5	45	45	90	-245,23	-293,82	-314,28
4	45	45	90	449,84	233,37	142,22
3,6	45	45	90	3341	2652,3	2362,4
3,4	45	45	90	6774,5	5623	5138,1
3,2	45	45	90	12577	10764	10001
13	45	45	135	-0,38	-0,51	-0,56
10	45	45	135	-3,45	-3,67	-3,76
7	45	45	135	-38,88	-39,46	-39,70
5,5	45	45	135	-183,66	-189,13	-191,43
5	45	45	135	-310,27	-322,82	-328,1
4,5	45	45	135	-431,11	-472,01	-489,23
4	45	45	135	-51,74	-240,9	-320,55

Tabelle E.15: CO-CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
3,6	45	45	135	2014,9	1406,5	1150,3
3,4	45	45	135	4592,5	3568,5	3137,3
3,2	45	45	135	9071,4	7439,5	6752,4
13	45	45	180	-0,81	-0,92	-0,97
10	45	45	180	-4,72	-4,93	-5,02
7	45	45	180	-44,75	-45,2	-45,39
5,5	45	45	180	-199,39	-204,61	-206,81
5	45	45	180	-334,49	-346,49	-351,54
4,5	45	45	180	-477,38	-516,45	-532,9
4	45	45	180	-178,7	-359,84	-436,11
3,6	45	45	180	1677,3	1094,1	848,51
3,4	45	45	180	4048,6	3064,6	2650,3
3,2	45	45	180	8240	6663,5	5999,7
13	45	90	0	0,36	0,23	0,18
10	45	90	0	-0,56	-0,81	-0,92
7	45	90	0	-18,97	-17,66	-17,11
5,5	45	90	0	-85,77	-93,44	-96,67
5	45	90	0	-149,92	-164,47	-170,6
4,5	45	90	0	-239,22	-269,27	-281,92
4	45	90	0	-160,68	-265,19	-309,19
3,6	45	90	0	760,26	436,71	300,48
3,4	45	90	0	2146,7	1585,8	1349,6
3,2	45	90	0	4889,9	3943,7	3545,3
3	45	90	0	10016	8477,4	7829,8
13	45	90	45	-0,03	-0,13	-0,17
10	45	90	45	-1,62	-1,77	-1,83
7	45	90	45	-23,61	-21,8	-21,04
5,5	45	90	45	-99,19	-105,3	-107,87
5	45	90	45	-170,35	-183,12	-188,5
4,5	45	90	45	-272,94	-300,46	-312,05
4	45	90	45	-226,39	-326,11	-368,1
3,6	45	90	45	615,66	305,02	174,22
3,4	45	90	45	1914,1	1378,3	1152,7
3,2	45	90	45	4509,2	3608,8	3229,7
3	45	90	45	9400	7936,9	7320,9
13	45	90	90	-0,8	-0,82	-0,83
10	45	90	90	-3,44	-3,46	-3,47
7	45	90	90	-29,66	-27,21	-26,18
5,5	45	90	90	-111,46	-116,18	-118,17
5	45	90	90	-186,03	-197,45	-202,26
4,5	45	90	90	-295,66	-319,57	-329,64

Tabelle E.15: CO-CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
4	45	90	90	-264,05	-356,38	-395,26
3,6	45	90	90	540,32	238,47	111,38
3,4	45	90	90	1794,5	1277,1	1059,3
3,2	45	90	90	4327,2	3470,7	3110
3	45	90	90	9177,9	7802,7	7223,7
13	45	90	135	-1,33	-1,28	-1,26
10	45	90	135	-4,3	-4,21	-4,17
7	45	90	135	-28,71	-26,47	-25,53
5,5	45	90	135	-97,44	-103,59	-106,18
5	45	90	135	-158,17	-172,76	-178,9
4,5	45	90	135	-243,7	-271,45	-283,13
4	45	90	135	-156,91	-258,03	-300,61
3,6	45	90	135	763,49	432,4	292,99
3,4	45	90	135	2134,5	1578	1343,6
3,2	45	90	135	4878,7	3981,8	3604,2
3	45	90	135	10156	8752,5	8161,5
13	45	90	180	-1,47	-1,41	-1,38
10	45	90	180	-4,37	-4,28	-4,24
7	45	90	180	-26,41	-24,44	-23,61
5,5	45	90	180	-84,51	-91,67	-94,69
5	45	90	180	-135,02	-151,53	-158,48
4,5	45	90	180	-202,88	-233,66	-246,62
4	45	90	180	-79,04	-186,76	-232,12
3,6	45	90	180	916,63	571,83	426,65
3,4	45	90	180	2365,3	1793,2	1552,3
3,2	45	90	180	5249,8	4339	3955,5
3	45	90	180	10799	9386,3	8791,6
13	45	135	0	-1,57	-1,43	-1,37
10	45	135	0	-5,67	-5,23	-5,04
7	45	135	0	-46,93	-37,5	-33,53
5,5	45	135	0	-159,52	-148,28	-143,55
5	45	135	0	-256,15	-252,62	-251,13
4,5	45	135	0	-390,6	-408,83	-416,51
4	45	135	0	-301,1	-436,01	-492,81
3,6	45	135	0	888,96	517,2	360,67
3,4	45	135	0	2707,2	2123,5	1877,8
3,2	45	135	0	6359,4	5440,2	5053,2
3	45	135	0	13298	11853	11245
13	45	135	45	-1,58	-1,42	-1,35
10	45	135	45	-5,45	-4,97	-4,77
7	45	135	45	-45,05	-35,28	-31,17

Tabelle E.15: CO-CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
5,5	45	135	45	-151,89	-140,91	-136,29
5	45	135	45	-242,26	-240,62	-239,93
4,5	45	135	45	-364,13	-385,29	-394,2
4	45	135	45	-232,69	-374,68	-434,47
3,6	45	135	45	1085,3	691,12	525,15
3,4	45	135	45	3056,3	2436,1	2174,9
3,2	45	135	45	6986	6011,2	5600,7
13	45	135	90	-1,53	-1,32	-1,23
10	45	135	90	-4,66	-4,13	-3,91
7	45	135	90	-38,87	-28,5	-24,13
5,5	45	135	90	-127,78	-116,49	-111,74
5	45	135	90	-199,23	-200,87	-201,56
4,5	45	135	90	-283,43	-310,82	-322,35
4	45	135	90	-30,69	-188,99	-255,64
3,6	45	135	90	1666,9	1225,2	1039,2
3,4	45	135	90	4109,7	3412,1	3118,3
3,2	45	135	90	8928,4	7828,7	7365,6
13	45	135	135	-1,38	-1,14	-1,04
10	45	135	135	-3,54	-2,95	-2,70
7	45	135	135	-30,55	-19,76	-15,22
5,5	45	135	135	-95,75	-83,07	-77,73
5	45	135	135	-142,17	-145,95	-147,54
4,5	45	135	135	-174,85	-210,14	-225
4	45	135	135	240,11	61,53	-13,66
3,6	45	135	135	2456,1	1967,5	1761,8
3,4	45	135	135	5576,9	4803,8	4478,3
3,2	45	135	135	11740	10510	9991,8
17	45	135	180	-0,63	-0,51	-0,46
13	45	135	180	-1,3	-1,03	-0,92
10	45	135	180	-2,98	-2,37	-2,11
7	45	135	180	-26,5	-15,59	-11
5,5	45	135	180	-80,22	-66,73	-61,05
5	45	135	180	-114,33	-118,77	-120,64
4,5	45	135	180	-120,45	-160,29	-177,06
4	45	135	180	378,69	188,57	108,52
3,6	45	135	180	2866,6	2355,4	2140,2
3,4	45	135	180	6354,6	5545,5	5204,8
3,2	45	135	180	13273	11978	11433
13	45	180	0	-1,66	-1,34	-1,21
10	45	180	0	-4,86	-4,15	-3,85
7	45	180	0	-64,19	-37,49	-26,25

Tabelle E.15: CO-CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
5,5	45	180	0	-204,06	-134,27	-104,88
5	45	180	0	-284,39	-224,21	-198,87
4,5	45	180	0	-292,7	-315,51	-325,11
4	45	180	0	486,23	230,47	122,78
3,6	45	180	0	4137,5	3495,5	3225,2
3,4	45	180	0	9110,3	8084,8	7653,1
3,2	45	180	0	18653	16979	16274
13	90	90	0	1,35	1,09	0,98
10	90	90	0	2,81	2,18	1,91
7	90	90	0	3,72	1,16	0,08
5,5	90	90	0	-14,16	-22,93	-26,62
5	90	90	0	-38,71	-54,14	-60,64
4,5	90	90	0	-85,28	-115,03	-127,56
4	90	90	0	-124,11	-193,3	-222,43
3,6	90	90	0	43,37	-118,46	-186,6
3,4	90	90	0	394,65	138,29	30,35
3,2	90	90	0	1200,4	790,62	618,09
3	90	90	0	2920,6	2262,9	1986
2,8	90	90	0	6433,8	5374,8	4929
2,6	90	90	0	13386	11684	10968
13	90	90	45	0,83	0,65	0,57
10	90	90	45	1,43	0,98	0,79
7	90	90	45	-1,98	-3,91	-4,72
5,5	90	90	45	-29,55	-36,76	-39,8
5	90	90	45	-61,52	-74,73	-80,29
4,5	90	90	45	-120,65	-147,38	-158,63
4	90	90	45	-184,91	-249,44	-276,61
3,6	90	90	45	-66,66	-219,09	-283,27
3,4	90	90	45	233,74	-7,54	-109,13
3,2	90	90	45	948,87	564,57	402,76
3	90	90	45	2499,7	1886,9	1628,9
2,8	90	90	45	5683	4706,6	4295,5
2,6	90	90	45	11974	10426	9774,8
10	90	90	90	-0,97	-1,05	-1,08
7	90	90	90	-10,59	-11,23	-11,5
5,5	90	90	90	-50,74	-54,88	-56,62
5	90	90	90	-91,81	-100,82	-104,61
4,5	90	90	90	-165,95	-186,92	-195,75
4	90	90	90	-259,55	-315,15	-338,56
3,6	90	90	90	-195,27	-329,85	-386,52
3,4	90	90	90	53,13	-160,66	-250,68

Tabelle E.15: CO-CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
3,2	90	90	90	681,55	340,75	197,26
3	90	90	90	2081,3	1539,1	1310,8
2,8	90	90	90	4990,7	4132,1	3770,5
2,6	90	90	90	10772	9420,8	8852
13	90	90	135	-0,79	-0,65	-0,59
10	90	90	135	-2,11	-1,87	-1,77
7	90	90	135	-12,4	-12,08	-11,95
5,5	90	90	135	-51,91	-53,97	-54,84
5	90	90	135	-92,16	-98,37	-100,98
4,5	90	90	135	-165,01	-182,4	-189,72
4	90	90	135	-257,5	-307,72	-328,87
3,6	90	90	135	-190,08	-314,1	-366,32
3,4	90	90	135	67,51	-131,16	-214,81
3,2	90	90	135	723,09	402,7	267,8
3	90	90	135	2192,3	1675,7	1458,2
2,8	90	90	135	5264,4	4434,9	4085,6
2,6	90	90	135	11403	10074	9514,5
13	90	90	180	-0,95	-0,76	-0,68
10	90	90	180	-2,22	-1,87	-1,72
7	90	90	180	-11,27	-10,66	-10,40
5,5	90	90	180	-47,16	-48,64	-49,26
5	90	90	180	-84,7	-90,16	-92,46
4,5	90	90	180	-153,39	-169,82	-176,74
4	90	90	180	-239,1	-287,83	-308,35
3,6	90	90	180	-157,89	-279,12	-330,16
3,4	90	90	180	118,59	-76,98	-159,33
3,2	90	90	180	816,49	497,75	363,54
3	90	90	180	2381	1860,6	1641,5
2,8	90	90	180	5665,5	4818,5	4461,9
13	90	135	0	0,37	0,2	0,13
10	90	135	0	-0,29	-0,63	-0,77
7	90	135	0	-15,77	-14,18	-13,51
5,5	90	135	0	-75,12	-68,91	-66,3
5	90	135	0	-125,9	-125,75	-125,69
4,5	90	135	0	-218,39	-230,22	-235,2
4	90	135	0	-307,98	-371,2	-397,82
3,6	90	135	0	-66,92	-258,22	-338,77
3,4	90	135	0	489,91	193,18	68,24
3,2	90	135	0	1853,6	1392,8	1198,7
3	90	135	0	4958,5	4204	3886,2

Tabelle E.15: CO-CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
2,8	90	135	0	11670	10378	9834,4
13	90	135	45	0,09	-0,02	-0,07
10	90	135	45	-1	-1,19	-1,27
7	90	135	45	-18,73	-16,37	-15,38
5,5	90	135	45	-80,64	-74,92	-72,51
5	90	135	45	-133,69	-135,43	-136,16
4,5	90	135	45	-231,2	-246,69	-253,21
4	90	135	45	-331,64	-398,38	-426,48
3,6	90	135	45	-111,55	-303,19	-383,88
3,4	90	135	45	420,02	124,65	0,28
3,2	90	135	45	1724,8	1270,3	1078,9
3	90	135	45	4686,5	3953,5	3644,8
2,8	90	135	45	11052	9817,7	9298,1
13	90	135	90	-0,49	-0,45	-0,43
10	90	135	90	-2,37	-2,24	-2,19
7	90	135	90	-24,53	-20,44	-18,72
5,5	90	135	90	-94,44	-86,46	-83,1
5	90	135	90	-154,78	-153,84	-153,44
4,5	90	135	90	-264,57	-277,69	-283,21
4	90	135	90	-386,96	-449,7	-476,12
3,6	90	135	90	-197,87	-385,17	-464,03
3,4	90	135	90	309,55	10,48	-115,44
3,2	90	135	90	1560,7	1090,8	892,89
3	90	135	90	4370,7	3622,3	3307,2
2,8	90	135	90	10320	9106,1	8594,8
13	90	135	135	-0,93	-0,76	-0,69
10	90	135	135	-3,32	-2,85	-2,65
7	90	135	135	-28,49	-22,85	-20,48
5,5	90	135	135	-108,27	-93,23	-86,9
5	90	135	135	-177,39	-164,34	-158,85
4,5	90	135	135	-297,87	-296,31	-295,65
4	90	135	135	-433,89	-481,85	-502,04
3,6	90	135	135	-251,33	-420	-491,02
3,4	90	135	135	274,62	-8,15	-127,21
3,2	90	135	135	1581,3	1117,3	921,99
3	90	135	135	4500,8	3743,8	3425,1
2,8	90	135	135	10620	9385,2	8865,3
13	90	135	180	-1,08	-0,85	-0,75
10	90	135	180	-3,57	-2,98	-2,73
7	90	135	180	-29,61	-23,33	-20,69
5,5	90	135	180	-113,92	-94,56	-86,41

Tabelle E.15: CO-CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
5	90	135	180	-187,08	-166,25	-157,48
4,5	90	135	180	-311,38	-300,24	-295,55
4	90	135	180	-449,24	-488,67	-505,27
3,6	90	135	180	-258,34	-414,2	-479,83
3,4	90	135	180	291,87	25,42	-86,77
3,2	90	135	180	1661,9	1214,9	1026,7
3	90	135	180	4724,3	3978,5	3664,5
2,8	90	135	180	11139	9897,9	9375,2
13	90	180	0	-0,85	-0,78	-0,75
10	90	180	0	-3,8	-3,61	-3,53
7	90	180	0	-46,61	-34,99	-30,10
5,5	90	180	0	-180,46	-132,04	-111,65
5	90	180	0	-283,93	-223,08	-197,46
4,5	90	180	0	-434,13	-390,35	-371,92
4	90	180	0	-507,52	-574,32	-602,45
3,6	90	180	0	94,99	-170,83	-282,75
3,4	90	180	0	1283,1	857,01	677,62
3,2	90	180	0	4038,3	3349,7	3059,7
3	90	180	0	10041	8882,9	8395,5
13	135	135	0	1,74	1,3	1,11
10	135	135	0	3,54	2,45	1,99
7	135	135	0	3,78	-0,08	-1,71
5,5	135	135	0	-25,18	-36,43	-41,17
5	135	135	0	-63,32	-83,47	-91,95
4,5	135	135	0	-122,3	-169,7	-189,66
4	135	135	0	-46,17	-174,11	-227,98
3,6	135	135	0	965,2	678,51	557,8
3,4	135	135	0	2789,6	2315	2115,1
3,2	135	135	0	7029,7	6166,4	5802,9
13	135	135	45	1,44	1,05	0,89
10	135	135	45	2,67	1,72	1,32
7	135	135	45	-0,02	-3,39	-4,81
5,5	135	135	45	-35,4	-45,56	-49,84
5	135	135	45	-78,33	-96,98	-104,83
4,5	135	135	45	-146,18	-190,98	-209,84
4	135	135	45	-95,94	-218,65	-270,32
3,6	135	135	45	819,43	544,21	428,33
3,4	135	135	45	2489,8	2038	1847,7
3,2	135	135	45	6366,2	5554,1	5212,1
3	135	135	45	14951	13402	12750
13	135	135	90	0,74	0,49	0,38

Tabelle E.15: CO-CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
10	135	135	90	0,68	0,08	-0,17
7	135	135	90	-8,72	-10,89	-11,80
5,5	135	135	90	-58,88	-66,29	-69,41
5	135	135	90	-112,9	-127,59	-133,78
4,5	135	135	90	-200,68	-238,91	-255,01
4	135	135	90	-205,59	-316,08	-362,6
3,6	135	135	90	517,03	266,57	161,11
3,4	135	135	90	1887,1	1482,6	1312,3
3,2	135	135	90	5070,1	4361,8	4063,5
3	135	135	90	12058	10747	10195
13	135	135	135	0,1	-0,02	-0,07
10	135	135	135	-1,15	-1,41	-1,52
7	135	135	135	-16,73	-17,69	-18,09
5,5	135	135	135	-80,77	-85,2	-87,07
5	135	135	135	-145,17	-155,58	-159,96
4,5	135	135	135	-251,26	-282,6	-295,8
4	135	135	135	-303,2	-401,8	-443,32
3,6	135	135	135	270,06	40,65	-55,94
3,4	135	135	135	1418,1	1050,8	896,06
3,2	135	135	135	4104,9	3474,1	3208,5
3	135	135	135	9988,6	8850,4	8371,1
13	135	135	180	-0,15	-0,22	-0,25
10	135	135	180	-1,86	-1,98	-2,03
7	135	135	180	-19,85	-20,32	-20,52
5,5	135	135	180	-89,38	-92,51	-93,83
5	135	135	180	-157,91	-166,41	-169,99
4,5	135	135	180	-271,17	-299,55	-311,5
4	135	135	180	-340,68	-434,42	-473,89
3,6	135	135	180	180,82	-40,74	-134,03
3,4	135	135	180	1255	900,41	751,1
3,2	135	135	180	3780,4	3175,1	2920,2
3	135	135	180	9313,5	8230,6	7774,6
17	135	180	0	0,64	0,47	0,4
13	135	180	0	1,28	0,88	0,71
10	135	180	0	1,96	0,98	0,57
7	135	180	0	-17,09	-16,06	-15,63
5,5	135	180	0	-119,23	-79,85	-63,27
5	135	180	0	-188,24	-148,8	-132,19
4,5	135	180	0	-265,82	-271,51	-273,91
4	135	180	0	-53,86	-181,18	-234,79
3,6	135	180	0	1901	1506	1339,6

Tabelle E.15: CO-CCSD(T)-*Ab-initio*-Energien. Wird fortgesetzt.

$r/\text{\AA}$	α	β	ϕ	$E(\text{VDZ})/\mu E_h$	$E(\text{VTZ})/\mu E_h$	$E(\text{V23Z})/\mu E_h$
3,4	135	180	0	5226,9	4466,9	4147
3,2	135	180	0	12629	11167	10551
17	180	180	0	1,05	0,79	0,68
13	180	180	0	2,4	1,77	1,50
10	180	180	0	5,1	3,58	2,94
7	180	180	0	6,89	2,06	0,03
5,5	180	180	0	-31,09	-45,37	-51,38
5	180	180	0	-75,66	-105,86	-118,58
4,5	180	180	0	-78,88	-158,36	-191,83
4	180	180	0	712,56	494,11	402,13
3,6	180	180	0	5554,2	4848,1	4550,7
3,4	180	180	0	13364	11950	11355

Tabelle E.15: Berechnete CCSD(T) *Ab-initio*-Energien für Kohlenmonoxid. Die Abkürzungen E(VDZ), E(VTZ) und E(V23Z) stehen für CCSD(T)/*aug-cc-pVDZ*-, CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*- und mit der 2-Punkte- r^{-3} -Methode extrapolierte Energien.

Verfahren	$D/e\text{\AA}$	$ Q /e\text{\AA}^2$	$ \Omega /e\text{\AA}^3$	$ \Phi /e\text{\AA}^4$
Exp.	-0,023	0,396–0,521	—	—
VDZ	-0,029	0,431	0,563	0,74
VTZ	-0,026	0,415	0,547	0,75
V23Z (Mittelpunkt)	-0,025	0,408	0,540	0,75
V23Z (Schwerpunkt)	-0,025	0,404	0,440	0,56

Tabelle E.16: Multipolmomente von Kohlenmonoxid (die experimentellen Daten wurden einer Zusammenstellung von Gray und Gubbins [79] entnommen; die Abkürzungen VDZ, VTZ und V23Z stehen für Rechnungen mit dem *aug-cc-pVDZ*-Basissatz, dem *aug-cc-pVTZ*-Basissatz und für mit der 2-Punkte- r^{-3} -Methode extrapolierte Daten. Die Dipol- und Quadrupol-Daten wurden von Peterson et. al [81] mit dem CCSD(T)-Verfahren, die restlichen in dieser Arbeit mit dem CCD-Verfahren berechnet. Die experimentellen Multipolmomente beziehen sich auf den Schwerpunkt des Moleküls, die *ab-initio*-Rechnungen auf den Mittelpunkt der C–O-Bindung als Ursprung des Koordinatensystem. Wählt man das KOS so, daß die positive z -Achse in Richtung des Kohlenstoffatoms zeigt, sind alle angegebenen Multipole negativ. 1 B (Buckingham) = $3.336 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2$).

Verfahren	$\bar{\alpha}$
Exp.	$1,98 \text{ \AA}^3 = 2,20 \cdot 10^{-20} \text{ C\AA}^2/\text{J}$
VDZ	$13,15 \text{ a.u.} = 2,168 \cdot 10^{-20} \text{ C\AA}^2/\text{J}$
VTZ	$13,17 \text{ a.u.} = 2,172 \cdot 10^{-20} \text{ C\AA}^2/\text{J}$
V23Z	$13,18 \text{ a.u.} = 2,173 \cdot 10^{-20} \text{ C\AA}^2/\text{J}$

Tabelle E.17: Mittlere Polarisierbarkeit von Kohlenmonoxid (die experimentellen Daten wurden einer Zusammenstellung von Gray und Gubbins [79] entnommen; die Abkürzungen VDZ, VTZ und V23Z stehen für CCSD(T)/*aug-cc-pVDZ*-, CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*-*Ab-initio*-Ergebnisse und für mit der 2-Punkte- r^{-3} -Methode extrapolierte Daten).

Verfahren	κ
Exp.	$0,18 \text{ \AA}^3 = 0,20 \cdot 10^{-20} \text{ C\AA}^2/\text{J}$
VDZ	$1,423 \text{ a.u.} = 0,235 \cdot 10^{-20} \text{ C\AA}^2/\text{J}$
VTZ	$1,263 \text{ a.u.} = 0,208 \cdot 10^{-20} \text{ C\AA}^2/\text{J}$
V23Z	$1,193 \text{ a.u.} = 0,197 \cdot 10^{-20} \text{ C\AA}^2/\text{J}$

Tabelle E.18: Anisotropiefaktor der Polarisierbarkeit von Stickstoff (die experimentellen Daten wurden einer Zusammenstellung von Gray und Gubbins [79] entnommen; die Abkürzungen VDZ, VTZ und V23Z stehen für CCSD(T)/*aug-cc-pVDZ*-, CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*-*Ab-initio*-Ergebnisse und für mit der 2-Punkte- r^{-3} -Methode extrapolierte Daten).

Verfahren	r
Exp.	1,128 Å
VDZ	1,147 Å
VTZ	1,136 Å
V23Z	1,131 Å

Tabelle E.19: C–O Bindungslänge im Kohlenmonoxidmolekül. (Die experimentelle Bindungslänge stammt von Herzberg [82]; die Abkürzungen VDZ, VTZ und V23Z stehen für CCSD(T)/*aug-cc-pVDZ*-, CCSD(T)/*aug-cc-pVTZ*-*Ab-initio*-Ergebnisse und für mit der 2-Punkte- r^{-3} -Methode extrapolierte Daten).

Beitrag	$D_e/\mu E_h$	$\alpha/\text{Å}^{-1}$	$r_m/\text{Å}$	$c_6/\mu E_h \text{Å}^6$
C–C-Wechselwirkung				
000	27,3212	1,38561	4,04352	-82,6883
100	-13,5785	0,0155192	0,979532	787354
200	4,19648	0,0458262	-0,0797098	252381
210	-10,75	-0,0122115	-0,29843	-388180
211	2,34315	0,0547312	0,0147818	180747
C–O-Wechselwirkung				
000	123,506	1,55708	3,947	-0,351033
100	61,954	-0,138246	0,0345807	106878
200	40,9268	0,023492	-0,0371096	-13938,5
210	183,511	-0,405559	-0,261249	618062
211	2,41071	-0,135402	-0,00959982	-6416,08
O–O-Wechselwirkung				
000	57,4373	1,9836	3,92709	-1068880
100	-33,9925	0,0955228	0,293127	-962446
200	-45,4237	0,0414211	0,14262	-316205
210	113,508	0,0293874	0,0240208	238514
211	39,6658	0,0200003	-0,0203853	157243

Tabelle E.20: Parameter der Site–Site-Wechselwirkungen des *Ab-initio*-Potentials für Kohlenmonoxid ohne Vorfaktoren nach Gl. D.5 – 5.3.

q_{CC}	q_C	q_Z	q_O	q_{OO}
-1,20125	2,58075	-1,80034	0,603142	-0,182298

Tabelle E.21: Ladungen der Sites des *Ab-initio*-Potentials für Kohlenmonoxid als Vielfache der Elementarladung.

r_{CC}	r_C	r_Z	r_O	r_{OO}
0.829197	0,414599	0	-0.414599	-0,829197

Tabelle E.22: Abstände vom Zentrum der Sites des *Ab-initio*-Potentials für Kohlenmonoxid und in Å.

T/K	$B_2/\text{mol cm}^{-3}$ (experimentell)	$B_2/\text{mol cm}^{-3}$ CCSD(T)/ <i>aug-cc-pV23Z</i>	$B_2/\text{mol cm}^{-3}$ umskaliert
66,46	-450	-374,163	-456,948
73,11	-364	-303,723	-367,165
79,75	-303	-252,599	-303,344
86,40	-257	-213,858	-255,78
93,04	-221	-183,654	-219,193
99,69	-193	-159,426	-190,17
106,34	-170	-139,618	-166,661
112,98	-151	-123,162	-147,285
119,63	-135	-109,248	-131,011
126,27	-121	-97,373	-117,2
132,92	-109	-87,0961	-105,309
146,21	-89,5	-70,2627	-85,9498
159,50	-74,3	-57,0628	-70,8726
172,80	-62,0	-46,4442	-58,8087
186,09	-52,0	-37,7412	-48,9633
212,67	-36,5	-24,3436	-33,8782
239,56	-25,12	-14,4477	-22,7874
265,84	-16,45	-7,09594	-14,573
332,3	-1,73	5,41539	-0,630216
398,76	7,47	13,0696	7,89131
465,22	13,73	18,1535	13,5593
531,68	18,28	21,7218	17,5498
664,6	24,4	26,2855	22,6868

Tabelle E.23: 2. Virialkoeffizienten von Kohlenmonoxid. Die experimentellen Daten stammen aus den *TRC* [76]

T/K	$\rho_l/\text{g cm}^{-3}$	$\rho_g/\text{g cm}^{-3}$
68,13	0,84714	0,00080
73,56	0,82554	0,00171
78,03	0,80640	0,00296
82,25	0,79086	0,00477
87,15	0,76904	0,00774
90,28	0,75446	0,01019
94,16	0,73408	0,01422
100,93	0,69953	0,02389
103,5	0,68560	0,02824
107,61	0,66168	0,03681
109,05	0,65262	0,04014
120,90	0,56582	0,08202
125,6	0,52083	0,11607
127,82	0,49190	0,13601
129,81	0,45640	0,16357
130,56	0,44026	0,17767
130,86	0,43365	0,18462
131,91	0,3010	0,3010

Tabelle E.24: Experimentelle Dichten der koexistierenden Phasen von Kohlenmonoxid im Flüssig-Gas-Gleichgewicht nach Gmelin [78]. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase.

T/K	p/bar	T/K	p/bar
68,14	0,1530	109,17	10,132
69,77	0,2026	112,13	12,158
76,01	0,5066	114,83	14,185
79,72	0,8106	117,21	16,211
81,63	1,0132	119,5	18,238
88,25	2,0264	121,45	20,264
96,11	4,0528	125,97	25,330
101,46	6,0792	129,85	30,396
105,69	8,1056	132,92	34,986

Tabelle E.25: Experimentelle Dampfdruckdaten von Kohlenmonoxid im Flüssig-Gas-Gleichgewicht nach Gmelin [78].

T/K	$\Delta H/\text{J mol}^{-1}$
68,14	6596
69,77	6534
76,01	6278
79,72	6118
81,63	6038
88,25	5719
96,11	5298
101,46	4965
105,69	4713
109,17	4488
112,13	4304
114,83	4129
117,21	3947
119,50	3741
121,45	3520
125,97	2801
129,85	1989
132,92	0

Tabelle E.26: Experimentelle Verdampfungsenthalpien von Kohlenmonoxid im Flüssig-Gas-Gleichgewicht nach Gmelin [78].

T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$U_c/\text{J mol}^{-1}$	p/bar	$\mu/\text{J mol}^{-1}$	$H/\text{J mol}^{-1}$
75 (g)	3,17(47)	-43,0(6,8)	0,683(10)	-7827(92)	560(130)
75 (l)	817,3(4,0)	-5578(34)	4,5(9,0)	-7674(240)	-5563(44)
90 (g)	14,2(1,5)	-156(16)	3,41(33)	-8576(67)	518(95)
90 (l)	744,9(4,2)	-4892(33)	3,6(5,3)	-8552(110)	-4879(39)
105 (g)	48,0(5,6)	-452(58)	11,38(86)	-9393(51)	210(100)
105 (l)	657,6(8,9)	-4174(60)	10,4(2,8)	-9402(78)	-4130(53)
115 (g)	94(25)	-800(230)	20,4(2,1)	-10 010(70)	-190(280)
115 (l)	572,7(9,2)	-3580(52)	20,3(2,7)	-10 020(100)	-3480(73)
120 (g)	179(45)	-1400(340)	28,2(1,6)	-10 280(40)	-960(370)
120 (l)	523(39)	-3260(210)	28,1(3,1)	-10 300(60)	-3110(170)
123 (g)	180(100)	-1364(300)	31,2(1,1)	-10 550(30)	-880(250)
123 (l)	440(100)	-2780(400)	31(20)	-10 570(400)	-2580(300)

Tabelle E.27: *GEMC*-Simulationsergebnisse und statistische Fehler für Kohlenmonoxid. Die Werte wurden mit dem V23Z-Potential berechnet. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase. Die Werte in Klammern repräsentieren die Unsicherheiten der letzten Stelle(n).

T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$U_c/\text{J mol}^{-1}$	p/bar	$\mu/\text{J mol}^{-1}$	$H/\text{J mol}^{-1}$
75 (g)	4,57(58)	-63,3(8,6)	0,97(12)	-7618(70)	530(130)
75 (l)	776,7(4,0)	-5082(31)	-7(10)	-7650(190)	-5109(42)
90 (g)	20,0(2,0)	-221(26)	4,61(40)	-8378(58)	420(110)
90 (l)	697,8(5,3)	-4405(35)	-1,4(3,2)	-8383(68)	-4411(41)
105 (g)	63,6(5,5)	-588(52)	13,84(77)	-9266(27)	21(76)
105 (l)	594(12)	-3653(66)	8,9(6,7)	-9256(76)	-3611(76)
115 (g)	170(100)	-1351(400)	25,35(83)	-9888(22)	-940(300)
115 (l)	460(100)	-2875(500)	23,8(4,2)	-9862(55)	-2730(400)

Tabelle E.28: *GEMC*-Simulationsergebnisse und statistische Fehler für Kohlenmonoxid. Die Werte wurden mit dem V23Z+AT-Potential berechnet. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase. Die Werte in Klammern repräsentieren die Unsicherheiten der letzten Stelle(n).

T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$U_c/\text{J mol}^{-1}$	p/bar	$\mu/\text{J mol}^{-1}$	$H/\text{J mol}^{-1}$
90 (g)	19,9(2,2)	-219(21)	4,58(44)	-8382(64)	430(110)
90 (l)	698,1(4,4)	-4405(28)	-0,8(6,7)	-8381(170)	-4408(46)
105 (g)	59,4(7,7)	-550(77)	13,2(1,1)	-9288(50)	70(150)
105 (l)	583(14)	-3589(75)	5,7(3,8)	-9286(130)	-3562(90)

Tabelle E.29: *GEMC*-Simulationsergebnisse und statistische Fehler für Kohlenmonoxid. Die Werte wurden mit dem V23Z-*Ab-initio*-Potential + Stogryn-Term berechnet. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase. Die Werte in Klammern repräsentieren die Unsicherheiten der letzten Stelle(n).

T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$U_c/\text{J mol}^{-1}$	p/bar	$\mu/\text{J mol}^{-1}$	$H/\text{J mol}^{-1}$
75 (g)	1,09(15)	-18,4(2,7)	0,238(34)	-8473(82)	600(120)
75 (l)	890,2(3,2)	-6541(34)	1,1(7,5)	-8420(810)	-6538(48)
90 (g)	6,38(33)	-84,5(4,4)	1,613(84)	-9107(35)	624(68)
90 (l)	827,1(1,6)	-5864(17)	1,5(2,7)	-8970(220)	-5859(26)
105 (g)	21,8(2,3)	-242(25)	5,91(55)	-9888(64)	520(130)
105 (l)	755,1(4,7)	-5184(34)	3,9(3,3)	-9910(110)	-5170(35)
115 (g)	43,8(5,0)	-443(57)	11,7(1,0)	-10 450(68)	300(160)
115 (l)	700,8(4,1)	-4719(26)	11,2(5,0)	-10 460(200)	-4674(35)
120 (g)	59,7(6,7)	-576(65)	15,5(1,0)	-10 760(60)	150(100)
120 (l)	667,1(8,2)	-4455(54)	15,2(4,1)	-10 730(120)	-4391(56)
125 (g)	84(13)	-780(140)	20,7(1,8)	-11 070(70)	-90(200)
125 (l)	629,6(8,3)	-4171(53)	20,8(4,9)	-11 050(170)	-4079(64)
130 (g)	116(17)	-1020(140)	26,4(1,6)	-11 390(45)	-380(250)
130 (l)	584(15)	-3857(81)	26,4(3,5)	-11 360(45)	-3730(100)
135 (g)	180(37)	-1480(310)	34,1(1,8)	-11 750(61)	-950(420)
135 (l)	495(58)	-3300(340)	33(12)	-11 760(260)	-3111(410)

Tabelle E.30: *GEMC*-Simulationsergebnisse und statistische Fehler für Kohlenmonoxid. Die Werte wurden mit dem umskalierten Potential berechnet. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase. Die Werte in Klammern repräsentieren die Unsicherheiten der letzten Stelle(n).

T/K	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$U_c/\text{J mol}^{-1}$	p/bar	$\mu/\text{J mol}^{-1}$	$H/\text{J mol}^{-1}$
75 (g)	1,89(26)	-32,1(6,3)	0,412(55)	-8182(77)	580(130)
75 (l)	849,9(6,1)	-5977(65)	-7(17)	-8630(150)	-6000(90)
90 (g)	9,3(1,0)	-124(13)	2,30(23)	-8859(67)	570(100)
90 (l)	780,6(3,9)	-5305(32)	-9,1(4,0)	-8824(180)	-5338(40)
105 (g)	31,2(4,8)	-349(58)	7,92(87)	-9671(82)	362(150)
105 (l)	703,0(4,8)	-4638(37)	0,8(6,7)	-9699(100)	-4635(41)
115 (g)	61(15)	-610(160)	14,8(2,2)	-10 280(80)	70(200)
115 (l)	635(15)	-4128(90)	9,8(3,7)	-10 270(70)	-4084(80)
120 (g)	83(11)	-787(83)	19,1(1,5)	-10 610(50)	-141(130)
120 (l)	592,3(6,7)	-3840(40)	14,4(4,3)	-10 630(100)	-3772(67)
125 (g)	140(28)	-1240(260)	26,2(1,6)	-10 920(30)	-720(260)
125 (l)	553(23)	-3570(130)	23,5(3,6)	-10 910(80)	-3450(130)

Tabelle E.31: *GEMC*-Simulationsergebnisse und statistische Fehler für Kohlenmonoxid. Die Werte wurden mit dem umskalierten Potential + AT-Beitrag berechnet. (l) steht für die flüssige und (g) für die Gasphase. Die Werte in Klammern repräsentieren die Unsicherheiten der letzten Stelle(n).

Literaturverzeichnis

- [1] U. K. Deiters, M. Hloucha, und K. Leonhard. Experiments? — No thank you! In T. M. Letcher, Hrsg., *Chemical Thermodynamics — A ‘Chemistry for the 21st Century’ monograph*, Seite 187. Blackwell Science, 1999.
- [2] H. Popkie, H. Kistenmacher, und E. Clementi. *J. Chem. Phys.*, **59**: 1325, 1973.
- [3] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber, und M. Welcker. A new *ab initio* potential for the neon dimer and its application in molecular dynamics simulations of the condensed phase. *Molec. Phys.*, **82**: 689, 1994.
- [4] R. Eggenberger, H. Huber, und M. Welcker. Neon in condensed phase: Quantitative calculations of structural, thermodynamic, and transport properties from pure theory. *Chem. Phys.*, **187**: 317, 1994.
- [5] E. Ermakova, J. Solca, H. Huber, und M. Welcker. Argon in condensed phase: Quantitative calculations of structural, thermodynamic, and transport properties from pure theory. *J. Chem. Phys.*, **102**: 4942, 1995.
- [6] B. Kirchner, E. Ermakova, J. Solca, und H. Huber. Chemical accuracy obtained in an *ab initio* molecular dynamics simulation of a fluid by inclusion of a three-body potential. *Chem. Eur. J.*, **4**: 383, 1998.
- [7] P. S. Vogt, R. Liapine, B. Kirchner, A. Dyson, H. J. Huber, G. Marcelli, und R. J. Sadus. Molecular simulation of the vapour–liquid phase coexistence of neon and argon using *ab initio* potentials. *PCCP*, **3**: 1297, 2001.
- [8] M. Hloucha. *Monte-Carlo-Simulationen an polarisierbaren Flüssigkeitsmodellen von Fluormethanen*. Shaker Verlag, 1998.
- [9] K. Leonhard und U. K. Deiters. Monte Carlo simulations of neon and argon using *ab initio* potentials. *Mol. Phys.*, **98**: 1603, 2000.
- [10] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbuth, A. H. Teller, und E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *Chem. Phys.*, **21**: 1087, 1953.

- [11] F. Vesely. *Computereperimente an Flüssigkeiten*. Physik Verlag, 1978.
- [12] W. G. Hoover und F. H. Ree. Melting transition and communal entropy for hard spheres. *J. Chem. Phys.*, **49**: 3609, 1968.
- [13] D. Möller und J. Fischer. Vapour liquid equilibrium of a pure fluid from test particle method in combination with NpT molecular dynamics simulations. *Molec. Phys.*, **69**: 463, 1990.
- [14] D. A. Kofke. Gibbs–Duhem integration: a new method for direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation. *Mol. Phys.*, **78**: 1331, 1993.
- [15] D. A. Kofke. Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line. *J. Chem. Phys.*, **98**: 4149, 1993.
- [16] W. Kutzelnigg. *Einführung in die Theoretische Chemie.*, Band 1 + 2. VCH, 1992.
- [17] D. E. Woon und T. H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminium through argon. *J. Chem. Phys.*, **98**: 1358, 1993.
- [18] A. Szabo und N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, INC., 1996.
- [19] W. Bobrowicz und W. Goddard. The self-consistent field equation for generalized valence bond and open-shell Hartree–Fock wave functions. In H. F. Schaefer, Hrsg., *Methods of Electronic Structure Theory*, Band III, Seite 79. Modern Theoretical Chemistry Plenum, 1977.
- [20] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, **23**: 69, 1951.
- [21] S. F. Boys und F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molec. Phys.*, **19**: 553, 1970.
- [22] W. Klopper. $R12$ methods, Gaussian geminals. In J. Grotendorst, Hrsg., *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Seite 153. NIC-Directors, 2000.
- [23] M. Hloucha und U. K. Deiters. Monte Carlo study of the thermodynamic properties and the static dielectric constant of liquid trifluoromethane. *Fluid Phase Equilibria*, **149**: 41, 1998.
- [24] K. Lucas. *Applied Statistical Thermodynamics*. Springer-Verlag, 1991.

- [25] W. Ameling, K. P. Shukla, und K. Lucas. Third virial coefficient of simple linear molecules. *Molec. Phys.*, **58**: 381, 1986.
- [26] B. M. Axilrod und E. Teller. Interaction of the van der Waals type between three atoms. *J. Chem. Phys.*, **11**: 299, 1943.
- [27] D. J. Margoliash, T. R. Proctor, G. D. Zeiss, und W. J. Meath. Triple-dipole energies for H, He, Li, N, O, H₂, N₂, O₂, NO, N₂O, H₂O, NH₃ and CH₄ evaluated using pseudo-spectral dipole oscillator strength distributions. *Molec. Phys.*, **35**: 747, 1978.
- [28] S. A. C. McDowell und W. J. Meath. Isotropic and anisotropic triple-dipole dispersion energy coefficients for three-body interactions involving He, Ne, Ar, Xe, H₂, N₂, CO, O₂ and NO. *Molec. Phys.*, **90**: 713, 1997.
- [29] D. E. Stogryn. Third virial coefficients for mixtures of nonspherical molecules. *J. Chem. Phys.*, **50**: 4967, 1969.
- [30] J. A. Barker und R. O. Watts. Monte Carlo studies of the dielectric properties of water-like models. *Mol. Phys.*, **26**: 789, 1973.
- [31] P. P. Ewald. *Ann. Phys.*, **64**: 253, 1921.
- [32] H. Kornfeld. *Z. Physik*, **22**: 27, 1924.
- [33] H. Schindler, R. Vogelsang, V. Stämmeler, M. A. Siddiqi, und P. Svejda. *Ab initio* intermolecular potentials of methane, nitrogen and methane + nitrogen and their use in Monte Carlo simulations of fluids and fluid mixtures. *Mol. Phys.*, **80**: 1413, 1993.
- [34] S. Jiang und K. S. Pitzer. Thermodynamic properties of mixtures of dipolar and quadrupolar hard spheres: Theory and simulation. *J. Chem. Phys.*, **102**: 7632, 1995.
- [35] P. S. Y. Cheung und J. G. Powles. The properties of liquid nitrogen V. Computer simulation with quadrupole interaction. *Molec. Phys.*, **32**: 1383, 1976.
- [36] G. Steinebrunner, A. J. Dyson, B. Kirchner, und H. Huber. Structural and thermodynamic properties of fluid carbon dioxide from a new *ab initio* potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, **109**: 1, 1998.
- [37] W. B. Streett und K. E. Gubbins. Liquids of linear molecules: Computer simulation and theory. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **28**: 373, 1977.
- [38] J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, und S. H. Koenig. Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 K. *Physical Review A*, **7**: 2130, 1973.

- [39] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, und B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 1994.
- [40] K. E. Gubbins, C. G. Gray, P. A. Egelstaff, und M. S. Ananth. Angular correlation effects in neutron diffraction from molecular fluids. *Mol. Phys.*, **25**: 1656, 1973.
- [41] J. C. Dore, G. Walford, und D. I. Page. The structure factor for liquid nitrogen and liquid oxygen from neutron scattering studies. I. Orientation correlation effects. *Molec. Phys.*, **29**: 565, 1975.
- [42] H. W. Furumoto und C. H. Shaw. In H. L. Frisch und Z. W. Salsburg, Hrsg., *Simple Dense Fluids*, Seite 80. Academic Press, 1968.
- [43] J. H. Clarke, J. C. Dore, und H. Egger. The structure factor for liquid nitrogen and liquid oxygen by neutron scattering. III: Measurements for liquid nitrogen using short wavelength neutrons from a reactor. *Mol. Phys.*, **39**: 533, 1980.
- [44] K. S. Pederson, F. Y. Hansen, und K. Carneiro. Thermal neutron diffraction from the liquids N₂ and O₂. Determination of nearest neighbour parameters and angular correlations. *J. Chem. Phys.*, **70**: 1051, 1979.
- [45] P. A. Egelstaff, D. Litchinsky, R. McPherson, und L. Hahn. Correlations in nitrogen gas at room temperature. *Mol. Phys.*, **36**: 445, 1978.
- [46] P. A. Egelstaff, R. K. Hawkins, D. Litchinsky, P. A. De Lonngi, und J.-B. Suck. The structure and dynamics of dense nitrogen gas. *Mol. Phys.*, **53**: 389, 1984.
- [47] J. D. Sullivan und P. A. Egelstaff. The structure of nitrogen gas. *Mol. Phys.*, **39**: 329, 1980.
- [48] M. S. H. Ling und M. Rigby. Towards an intermolecular potential for nitrogen. *Mol. Phys.*, **51**: 855, 1984.
- [49] P. S. Y. Cheung und J. G. Powles. The properties of liquid nitrogen IV. A computer simulation. *Molec. Phys.*, **30**: 921, 1975.
- [50] T. B. MacRury, W. A. Steele, und B. J. Berne. Intermolecular potential models for anisotropic molecules, with applications to N₂, CO₂ and benzene. *J. Chem. Phys.*, **64**: 1288, 1976.
- [51] D. J. Evans. Transport properties of homonuclear diatomics. I. Dilute gases. *Molec. Phys.*, **34**: 103, 1977.

- [52] J. C. Raich und N. S. Gillis. The anisotropic interaction between nitrogen molecules from solid state data. *J. Chem. Phys.*, **66**: 846, 1977.
- [53] R. M. Berns und A. van der Avoird. N_2 - N_2 interaction potential from *ab initio* calculations, with application to the structure of $(N_2)_2$. *J. Chem. Phys.*, **72**: 6107, 1980.
- [54] F. Mulder, G. van Dijk, und A. van der Avoird. Multipole moments, polarizabilities and anisotropic long range interaction coefficients for N_2 . *Mol. Phys.*, **39**: 407, 1980.
- [55] H.-J. Böhm und R. Ahlrichs. The N_2 - N_2 interaction. A theoretical investigation. *Mol. Phys.*, **55**: 1159, 1985.
- [56] A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, und A. P. J. Jansen. An improved intermolecular potential for nitrogen. *J. Chem. Phys.*, **84**: 1629, 1986.
- [57] F. Visser, P. E. S. Wormer, und P. Stam. Time-dependent coupled Hartree-Fock calculations of multipole polarizabilities and dispersion interactions in van der Waals dimers consisting of He, H_2 , Ne and N_2 . *J. Chem. Phys.*, **79**: 4973, 1983.
- [58] K. T. Tang und J. P. Toennies. An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. *J. Chem. Phys.*, **80**: 3726, 1984.
- [59] D. Cappelletti, F. Vecchiocativi, F. Pirani, E. L. Heck, und A. S. Dickinson. An intermolecular potential for nitrogen from a multi-property analysis. *Molec. Phys.*, **93**: 485, 1998.
- [60] J. R. Stallcop und H. Partridge. The N_2 - N_2 potential energy surface. *Chemical Physics Letters*, **281**: 212, 1997.
- [61] G. D. Zeiss und W. J. Meath. Dispersion energy constants $c_6(a, b)$, dipole oscillator strength sums and refractivities for Li, N, O, H_2 , N_2 , O_2 , NH_3 , H_2O , NO and N_2O . *Mol. Phys.*, **33**: 1155, 1977.
- [62] J. Barojas und D. Levesque. Simulation of diatomic homonuclear liquids. *Phys. Rev. A*, **7**: 1092, 1973.
- [63] J. J. Weis und D. Levesque. Molecular dynamics study of the dynamical structure factor of liquid N_2 . *Phys. Rev. A*, **13**: 450, 1976.
- [64] T. Yogi. The structure and properties of diatomic liquid. *J. Phys. Soc. Jap.*, **64**: 2886, 1995.

- [65] C. Kriebel, A. Müller, M. Mecke, J. Winkelmann, und J. Fischer. Prediction of thermodynamic properties for fluid nitrogen with molecular dynamics simulations. *Int. J. Thermophys.*, **17**: 1349, 1996.
- [66] B. C. Kohin. Molecular rotation in crystals of N₂ and CO. *J. Chem. Phys.*, **33**: 882, 1960.
- [67] P. F. Fracassi und M. L. Klein. Translation–rotation coupling and the lattice dynamics of solid carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.*, **108**: 359, 1984.
- [68] P. F. Fracassi, R. Righini, R. G. Della Valle, und M. L. Klein. Lattice dynamics of solid α -carbon monoxide. *Chem. Phys.*, **96**: 361, 1985.
- [69] A. van der Pol, A. van der Avoird, und P. E. S. Wormer. An *ab initio* intermolecular potential for the carbon monoxide dimer (CO)₂. *J. Chem. Phys.*, **92**: 7498, 1990.
- [70] A. W. Meredith und A. J. Stone. An *ab initio* and diffusion Monte Carlo study of the potential energy surface of the CO dimer. *J. Phys. Chem.*, **102**: 434, 1998.
- [71] P. F. Fracassi, G. Cardini, S. O’Shea, R. W. Impey, und M. L. Klein. Solid and liquid carbon monoxide studied with the use of constant-pressure molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, **33**: 3441, 1986.
- [72] A. Medina, J. M. M. Roco, A. C. Hernandez, und S. Velasco. Electric multipolar induction in the far-infrared spectra of CO in liquid Ar: Translational/rotational contributions and static cancellation effects. *J. Chem. Phys.*, **108**: 9480, 1998.
- [73] S. Bock, E. Vogel, und E. Bich. A new intermolecular potential energy surface for carbon dioxide from *ab initio* calculations. *Chem. Phys.*, **257**: 147, 2000.
- [74] A. J. Misquitta, R. Bukowski, und K. Szalewicz. Spectra of Ar-CO₂ from *ab initio* potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.*, **112**: 5308, 2000.
- [75] S. Angus, K. M. de Reuck, und B. Armstrong. *International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Nitrogen*. IUPAC, Pergamon Press, 1977.
- [76] K. R. Hall. *TRC Thermodynamik Tables — Non-hydrocarbons*. The Texas A&M University: Thermodynamic Research Center, 1972.
- [77] M. Rode, J. Sadlej, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, und A. van der Avoird. The importance of high-order correlation effects for the CO–CO interaction potential. *Chem. Phys. Lett.*, **314**: 326, 1999.

- [78] K. Baczka. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, C[C]*. Verlag Chemie, 1970.
- [79] C. G. Gray und K. E. Gubbins. *Theory of Molecular Fluids*. Clarendon press, 1984.
- [80] K. R. Hall. *TRC Thermodynamik Tables — Non-hydrocarbons*. The Texas A&M University: Thermodynamic Research Center, 1972.
- [81] K. A. Peterson und T. H. Dunning Jr. The CO molecule: The role of basis set and correlation treatment in the calculation of molecular properties. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **400**: 93, 1997.
- [82] G. Herzberg. *Spectra of Diatomic Molecules*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1950.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. U. K. Deiters danke ich herzlich für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit sowie für viele hilfreiche Anregungen und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. D. Stauffer danke ich für die Durchsicht dieser Arbeit und die Übernahme des Koreferates.

Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Deiters, insbesondere PD Dr. Thomas Kraska, bedanke ich mich für die hilfsbereite und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ferner möchte ich dem regionalen Rechenzentrum Köln für die großzügig zur Verfügung gestellte Rechenzeit und für die Unterstützung bei verschiedenen Softwareproblemen sowie dem Graduiertenkolleg *Scientific Computing* Köln für ein Graduiertenstipendium danken.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. U. K. Deiters betreut worden.

Teilpublikationen:

- Leonhard, K. und Deiters, U. K., *Monte Carlo simulations of nitrogen using an ab initio potential*, eingereicht bei Mol. Phys.

Köln, 28. November 2001

Kai Leonhard

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Kai Olaf Leonhard
Adresse Melatengürtel 23
D-50933 Köln
Geburtsdatum 3. 12. 1973
Geburtsort Köln
Familienstand ledig

Schulbildung

1980–1984 Grundschule in Dormagen-Delhoven
1984–1993 Besuch des Norbert-Gymnasium-Knechtsteden (NGK)

Hochschulausbildung

1993–1998 Studium der Chemie an der Universität zu Köln
10/95 Diplom-Vorprüfung
5/98 Diplom-Hauptprüfung
seit 1998 Promotion in Physikalischer Chemie

Anstellungen

12/97-4/98 Studentische Hilfskraft an der Universität zu Köln
05/97-6/98 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität zu Köln
seit 07/01 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität zu Köln