

Die Berechnung von intermolekularen
Wechselwirkungsbeiträgen mit
Dichtefunktional- und
Brueckner-Coupled-Cluster-Methoden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-
im Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

Vorgelegt von
Andreas Heßelmann
aus Düsseldorf

2003

1. Gutachter: Prof. Georg Jansen (Universität Duisburg-Essen)
 2. Gutachter: Prof. Volker Staemmler (Universität Bochum)
 3. Gutachter: Prof. Walter Thiel (Max-Planck Institut, Mühlheim)
- Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 2003

für Georg

“Auch wenn wir keine tatsächlichen schriftlichen
Mitteilungen aus der Welt der Leere erhalten,
haben wir doch einige Andeutungen oder Hinweise auf das,
was in dieser Welt vor sich geht, und das ist,
so könnte man sagen,
Erleuchtung.
Wenn Du die Pflaumenblüten siehst
oder einen Kieselstein gegen einen Bambusstamm prallen hörst,
dann ist das ein Brief aus der Welt der Leere.”

Shunryû Suzuki

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Quantenchemische Verfahren	15
2.1	Hartree-Fock	15
2.2	Møller-Plesset Störungstheorie	18
2.3	Coupled-Cluster	21
2.3.1	Cluster Entwicklung	21
2.3.2	Brueckner Orbitale	23
2.4	Dichtefunktionaltheorie	26
2.4.1	Kohn-Sham Verfahren	26
2.4.2	Austausch-Korrelations Potential	29
2.5	Ein Zoo von Orbitalen	37
3	Elektrische Molekül-Eigenschaften	46
3.1	Statische Multipolmomente	46
3.2	Dynamische Eigenschaften	49
4	Die quantenchemische Beschreibung von intermolekularen Wechselwirkungen	56
4.1	Supermolekül Ansatz	56
4.2	Intermolekulare Symmetrie-Adaptierte Störungstheorie (SAPT)	61
4.2.1	Intermolekulare Störentwicklung	61
4.2.2	Polarisationsreihe	65
4.2.3	Austausch Beiträge	73
4.2.4	Terme höherer Ordnung	78
4.3	Das Kohn-Sham-SAPT Verfahren	78
5	Brueckner-SAPT Verfahren	81
5.1	Die Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsenergiebeiträgen 1.Ordnung mit der Brueckner Determinante	82

5.2	Die Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsenergiebeiträgen 2.Ordnung mit der Brueckner Determinante	90
5.3	Coupled-Cluster Erwartungswertansätze zur Berechnung von elektrischen Eigenschaften erster Ordnung	95
5.4	Die Berechnung von Wechselwirkungsenergien erster Ordnung mit Hilfe von Brueckner-Coupled-Cluster Erwartungswertbeiträgen	104
6	Kohn-Sham-SAPT Verfahren	109
6.1	Die Modellierung eines asymptotisch korrigierten Austausch-Korrelationspotentials	110
6.2	Kohn-Sham-SAPT in erster intermolekularer Ordnung	129
6.3	Induktions- und Austauschinduktionsbeiträge mit dem Kohn-Sham-SAPT Verfahren	138
6.4	Dispersions- und Austauschdispersionsbeiträge mit dem Kohn-Sham-SAPT Verfahren	146
6.5	Gesamtwechselwirkungsenergien mit dem Kohn-Sham-SAPT Verfahren	153
6.6	Kohn-Sham-SAPT mit akkuraten Austausch-Korrelationspotentialen	158
6.7	Größere Testrechnungen	176
6.7.1	Neon Dimer	177
6.7.2	Wasser Dimer	179
6.7.3	Phenol-H ₂ O	181
7	Zusammenfassung und Ausblick	185

Tabellenverzeichnis

4.1	Symmetrieeerzwingung in verschiedenen Austausch-Störungstheorien	64
5.1	Monomer Geometrien	83
5.2	Dimer Geometrien für die 2- bis 4-atomigen Dimere	84
5.3	Dimer Geometrien für die 6- bis 10-atomigen Dimere	85
5.4	Überblick über die untersuchten Systeme	87
5.5	B-SAPT: Induktionsenergiebeiträge $E_{ind}^{(2)}$	92
5.6	B-SAPT: Austauschinduktionsenergiebeiträge $E_{exch-ind}^{(2)}$	92
5.7	B-SAPT: Dispersionsenergiebeiträge $E_{disp}^{(2)}$	93
5.8	B-SAPT: Austauschdispersionsenergiebeiträge $E_{exch-disp}^{(2)}$	93
5.9	Dipolmomente / μ_z	97
5.10	Quadrupolmomente / Q_{zz}	97
5.11	Radialmomente / r^2	97
5.12	Coulombenergiebeiträge $E_{pol}^{(1)}$	105
5.13	Coulombaustauschenergiebeiträge $E_{exch}^{(1)}$	107
6.1	Ionisierungsenergien und HOMO-Orbitalenergien für verschiedene Dichtefunktionale	113
6.2	Ein- und Zweielektroneneigenschaften für verschiedene Dichtefunktionale	122
6.3	Isotrope und Anisotrope Dispersionskoeffizienten	127
6.4	KS-SAPT: Coulombenergiebeiträge $E_{pol}^{(1)}$	132
6.5	KS-SAPT: Coulomb-Austauschenergiebeiträge $E_{exch}^{(1)}$	132
6.6	KS-SAPT: Induktionsenergiebeiträge $E_{ind}^{(2)}$	141
6.7	KS-SAPT: Induktions-Austauschenergiebeiträge $E_{exch-ind}^{(2)}$	141
6.8	KS-SAPT: Dispersionsenergiebeiträge $E_{disp}^{(2)}$	150
6.9	KS-SAPT: Dispersions-Austauschenergiebeiträge $E_{exch-disp}^{(2)}$	150
6.10	Gesamtwechselwirkungsenergien E_{int} , ab-initio Verfahren	155
6.11	Gesamtwechselwirkungsenergien E_{int} , Dichtefunktional- und KS-SAPT Verfahren	155
6.12	HOMO-Orbitalenergien und molekulare Eigenschaften für verschiedene ab-initio XC-Potentiale	164
6.13	Polarisationsenergiebeiträge für He ₂ mit KS-SAPT(v_{xc}^{exakt})	168
6.14	Austauschenergiebeiträge für He ₂ mit KS-SAPT(v_{xc}^{exakt})	169

6.15 Vergleich der berechneten He ₂ -Gleichgewichtsabstände und Dissoziationsenergien mit ausgewählten ab-initio und analytischen Potentialen	172
6.16 KS-SAPT($v_{xc}^{ab-initio}$): Energiebeiträge für die Edelgasdimere	175
6.17 Gleichgewichtsabstände r_e und Dissoziationsenergien D_e für das Neon Dimer . .	178
6.18 Energiebeiträge für das H ₂ O-Dimer in der Minimumsgeometrie	180
6.19 Energiebeiträge für das Ph-H ₂ O-Dimer	182

Abbildungsverzeichnis

1.1	Potentialenergiekurve	12
2.1	Hartree-Fock Potential	16
2.2	Brillouin-Theorem	17
2.3	Linked Cluster Entwicklung	20
2.4	Korrelationsenergie der CCSD-Methode	22
2.5	Störentwicklung des $\langle \Phi e^{-\hat{T}_2} \hat{H} e^{\hat{T}_2} \Phi \rangle$ Beitrages zur Korrelationsenergie	23
2.6	Brueckner Korrelationspotential (2.Ordnung)	25
2.7	Korrelationsenergie 2ter Ordnung (allgemeine Basis)	26
2.8	Austausch-Potential von Neon und seine Komponenten	32
2.9	Orbitale und ihre Verknüpfungen	45
3.1	Alle Korrelationsbeiträge von Einelektroneneigenschaften 1ter Ordnung bis zur 2ten Ordnung	50
4.1	Anregungsklassen bei lokalen Korrelationsmethoden	58
4.2	Potentialenergiekurve von Ar ₂	61
5.1	Interne Dimer Koordinaten (3- und 4-atomige Dimere)	83
5.2	Geometrien für das Wasser- und Ammoniakdimer	84
5.3	Geometrien für das Methandimer	86
5.4	Vergleich verschiedener Methoden zur Berechnung von $E_{pol}^{(1)}$ und $E_{exch}^{(1)}$	88
5.5	Vergleich verschiedener Methoden zur Berechnung von $E_{pol}^{(1)}$ und $E_{exch}^{(1)}$ in der MCBS Basis	89
5.6	Elektrische molekulare Eigenschaften erster Ordnung: Vergleich der Methoden	100
5.7	Gemittelte prozentuale Beiträge der Erwartungswertterme zu dem Gesamtkorrelationseffekt (P_{corr})	103
6.1	Neon Atom: Radiale Differenzdichte zu CCSD(T) (innerer Bereich) und radiale Dichte (asymptotischer Bereich) für verschiedene Methoden	116
6.2	H ₂ O Molekül: Differenzdichten zu CCSD entlang der drei Raumachsen multipliziert mit der vierten Potenz des Abstandes vom Massenzentrum	116

6.3	Verhältnis der HF-, BLYP- und BHHLYP-Dichte zur CCSD-Dichte entlang der z-Achse im H ₂ O Molekül (vgl. Abb.6.2)	117
6.4	1-Überlappung der Determinanten verschiedener Methoden mit der Brueckner Determinante	119
6.5	Mittlere Fehlerquadratabweichungen von molekularen Eigenschaften verschiedener Dichtefunktionale zu CCSD(T)- <i>finite-field</i> Werten	125
6.6	Mittlere (δ) und mittlere absolute (ϵ) prozentuale Abweichungen der Coulombenergien erster Ordnung von den MP2 _{resp} und MP3 _{resp} Resultaten	134
6.7	Mittlere (δ) und mittlere absolute (ϵ) prozentuale Abweichungen der Austauschenergien erster Ordnung von den MP2 und CCSD Resultaten	134
6.8	Gesamtwechselwirkungsenergien erster Ordnung $E^{(1)}(M)$ für verschiedene Elektronenkorrelationsmethoden $M=M_{pol}+M_{exch}$	137
6.9	Verhältnis $E_{ind,u}^{(2)}/E_{ind,c}^{(2)}$ der ungekoppelten und gekoppelten Induktionsenergien und das Verhältnis $E_{exch-ind,u}^{(2)}/E_{exch-ind,c}^{(2)}$ der entsprechenden Austausch-Induktionsenergien	142
6.10	Verhältnis zwischen den 'exakten' Induktionsenergien und den Induktionsenergien berechnet mit einem LDA-Kernel	142
6.11	Mittlere (δ) und mittlere absolute (ϵ) prozentuale Abweichungen der Induktions- und Austausch-Induktionsenergien von den MP2 Resultaten	143
6.12	Summe der Wechselwirkungsenergien erster Ordnung und der Induktions- und Austauschinduktionsenergien $E^{(1+2,ind)}(M) = E_{pol}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} + E_{ind,c}^{(2)} + E_{exch-ind,c}^{(2)}$	143
6.13	Verhältnis $E_{disp,u}^{(2)}/E_{disp,c}^{(2)}$ zwischen den ungekoppelten und gekoppelten Dispersionsenergien	151
6.14	Mittlere (δ) und mittlere absolute (ϵ) prozentuale Abweichungen der ungekoppelten (u) und gekoppelten (c) Dispersionsenergiebeiträge zweiter Ordnung von den MP2 Resultaten	151
6.15	Dispersionsenergiebeiträge $E_{disp}^{(2)}$ für verschiedene Elektronenkorrelationsmethoden	151
6.16	Gesamtwechselwirkungsenergien für verschiedene Elektronenkorrelationsmethoden	157
6.17	Austauschkorrelations- und Korrelationspotentiale der Edelgasatome He-Ar für verschiedene Korrelationsmethoden	162
6.18	Potentialenergiekurven für das He-Dimer	172
6.19	Potentialenergiekurven für das Ne-Dimer	178
6.20	Phenol-H ₂ O Geometrien	183

Häufig verwendete Abkürzungen

ALDA	<i>Adiabatic Local Density Approximation</i>
AQCC	<i>Average Quadratic Coupled-Cluster</i>
a.u.	<i>atomic units</i>
BCCD	<i>Brueckner Coupled-Cluster Doubles</i>
BCCX	<i>Brueckner Coupled-Cluster eXpectation value method</i>
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr (Austausch-Korrelationsfunktional)
BO	Brueckner Orbital
BOX	<i>Brueckner Orbital eXpectation value method</i>
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster Singles and Doubles + perturbative Triples</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CPHF	<i>Coupled Perturbed Hartree-Fock</i>
CPKS	<i>Coupled Perturbed Kohn-Sham</i>
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DOSD	<i>Dipol-Oszillator Strength-Distributions</i>
FCI	<i>Full Configuration Interaction</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn-Sham
KS-SAPT	<i>Kohn-Sham Symmetry-Adapted Perturbation Theory</i>
LB94	Leuween-Baerends '94 (Austausch-Korrelationspotential)
LBO	<i>Local Brueckner Orbital</i> (Austausch-Korrelationspotential)
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LHF	<i>Local Hartree-Fock</i> (Austausch-Korrelationspotential)
MBPT	<i>Many-Body Perturbation Theory</i>
MB-SAPT	<i>Many-Body Symmetry-Adapted Perturbation Theory</i>
MP2	Møller-Plesset in 2ter Ordnung
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof (Austausch-Korrelationsfunktional)
PBE0AC	<i>PBE0 Asymptotic Corrected</i> (Austausch-Korrelationspotential)
SAPT	<i>Symmetry-Adapted Perturbation Theory</i>
SOS	<i>Sum Over States</i>
SRS	<i>Symmetrized</i> Rayleigh-Schrödinger (Störungstheorie)
TDDFT	<i>Time-Dependent Density Funtional Theory</i>
TDHF	<i>Time-Dependent</i> Hartree-Fock
TDKS	<i>Time-Dependent</i> Kohn-Sham
UHF	<i>Uncoupled</i> Hartree-Fock
XC	<i>eXchange Correlation</i>
ZMP	Zhao-Morrison-Parr (Austausch-Korrelationspotential)

Kapitel 1

Einleitung

Intermolekulare Wechselwirkungen spielen in einer Reihe von Gebieten in der Chemie eine Rolle, so etwa bei Katalyse- oder Solvatationsprozessen. Sie bestimmen wesentlich mit die Strukturen der Proteine und sind somit verantwortlich für das Stattfinden (oder Hemmen) von physiologischen Prozessen. Das Verständnis der Natur dieser Wechselwirkungen ist wichtig für die Entwicklung neuer (bio-)chemischer Rezeptoren und Katalysatoren oder zur Aufklärung der chemischen Prozesse, die in kondensierten Phasen stattfinden. Eine technische Anwendung intermolekularer Wechselwirkungen findet man zum Beispiel bei den sogenannten Viskositätsindex-Verbesserern, welche als Zusatzstoffe in Motorölen eingesetzt werden. Kurzum (so trivial diese Feststellung auch erscheinen mag): überall dort, wo zwei oder mehr Moleküle zusammentreffen, steuern intermolekulare Wechselwirkungen die chemischen Abläufe.

Die Existenz intermolekularer Wechselwirkungen ist direkt erfahrbar durch das Vorhandensein von kondensierten Phasen, welche zeigen, daß es attraktive Kräfte geben muß, sonst würden Gase nicht verflüssigt, Flüssigkeiten nicht verfestigt werden können. Andererseits gibt es repulsive Kräfte, welche das Zusammenfallen der Moleküle zu viel kleineren Volumina verhindert. Diese einsichtigen Beobachtungen wurden bereits 1857 von Clausius formuliert [1]. Die erste theoretische Behandlung intermolekularer Wechselwirkungen geht auf van der Waals zurück [2], welcher die attraktiven und repulsiven Kräfte von Gasmolekülen in die ideale Gasgleichung einfließen ließ, um das reale Verhalten von Phasenübergängen bei Druck- oder Temperaturänderungen beschreiben zu können.

Die schematische Form des Wechselwirkungspotentials zwischen zwei Molekülen ist in Abbildung 1.1 verdeutlicht. Es gibt einen langreichweitigen attraktiven Bereich sowie einen kurzreichweitigen repulsiven Bereich. Der Abstand, an dem die Wechselwirkungsenergie minimal ist, wird konventionell als Gleichgewichtsabstand (r_e , *equilibrium*) bezeichnet. Einer der (mit wenigen Ausnahmen) Hauptunterschiede zwischen den intermolekularen Kräften und der chemischen Bindung ist die relative Größe der Dissoziationsenergie (D_e), welche bei chemisch gebundenen Systemen mit 40-1000 kJ/mol bis zu 1000-mal so groß sein kann wie bei intermolekular gebundenen Systemen, deren Größe in einem Bereich von 1-25 kJ/mol liegt (bezogen auf "einzelne" intermolekulare Wechselwirkungen).

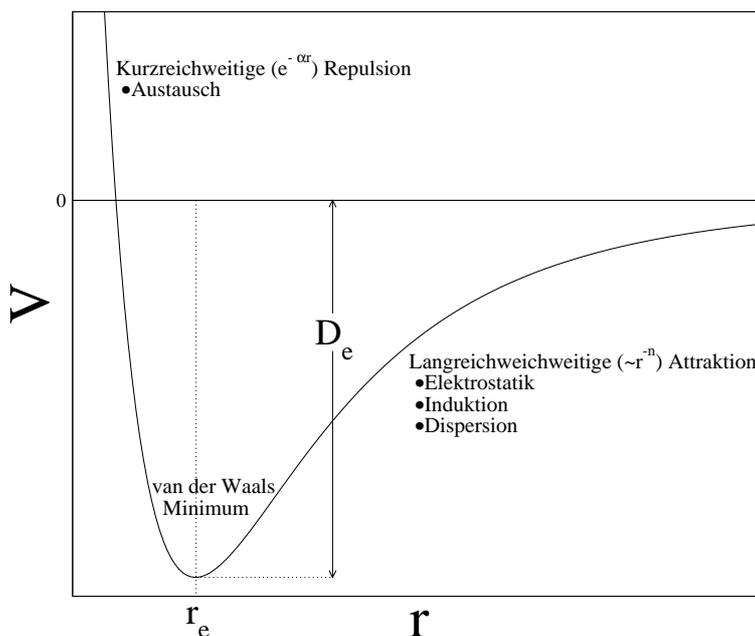


Abbildung 1.1: Potentialenergiekurve

Diese relative Schwäche der intermolekularen Wechselwirkungen macht deren genaue Beschreibung in der Quantenchemie zu einer außerordentlichen Herausforderung. Zwar existieren zur Zeit eine Reihe von CI (*Configuration Interaction*)-basierten Verfahren, welche die Wechselwirkungen kleiner Moleküle mit großer Güte vorhersagen können, jedoch zeigt die Erfahrung, daß (bezüglich der CI-basierten Verfahren) mindestens Dreifachanregungen in der Wellenfunktion sowie große Basissätze vonnöten sind, um die experimentell bestimmten empirischen Potentiale reproduzieren zu können. Diese Tatsache führt dazu, daß diese Verfahren trotz immer besser werdenden Bedingungen bezüglich der Leistungsfähigkeit der Computer-Hardware in ihrer Anwendung beschränkt bleiben auf kleinere Systeme. Auf der anderen Seite gibt es die in der Quantenchemie aufgrund ihres günstigen Skalierungsverhaltens bezüglich der Molekülgröße mittlerweile außerordentlich populär gewordenen Kohn-Sham Dichtefunktionalverfahren. Zwar könnte man bei Kenntnis des exakten Austausch-Korrelationsfunktional die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen exakt berechnen, jedoch ist dieses (anders als bei den CI-basierten Verfahren - hier ist es die Wellenfunktion) gerade die Größe, für die es gilt, Näherungen zu finden. Nun existieren eine Reihe von mathematischen Bedingungen, denen das exakte Austausch-Korrelationsfunktional genügen muß, aber eine systematische Verbesserung ist (wiederum im Unterschied zu den ab-initio Verfahren) zumindest bis auf den heutigen Tag nicht in Sicht. Und so gibt es mittlerweile eine große Zahl an verschiedenen Funktionalen, welche teils mit Hilfe theoretischer Schranken, teils durch das Anpassen an experimentelle oder theoretische Größen entwickelt wurden. Jedoch: die derzeitigen Implementierungen des KS Dichtefunktionalformalismus besitzen eine fundamentale Schwäche in der Beschreibung schwach gebundener (van der Waals) Systeme (siehe Abschnitt 4.1).

Der Ansatz, die Wechselwirkung zwischen Molekülen als Störung zu behandeln, führt zu

den (unterschiedlichen) intermolekularen Störungstheorieverfahren. Der prominenteste Vertreter derselben ist die sogenannte Symmetrieadaptierte Störungstheorie (siehe Abschnitt 4.2). In dieser wird die Gesamtwechselwirkungsenergie in eine Summe physikalisch interpretierbarer Einzelgrößen zerlegt, welche mit unterschiedlichen Methoden und Basissätzen berechnet werden können. Auf diese Weise lassen sich mehr Aussagen über die Natur der Wechselwirkung machen als mit experimentellen Methoden zugänglich ist. Jedoch sind zur Beschreibung der einzelnen Beiträge wiederum genaue, das heißt korrelierte Verfahren notwendig, um wiederum experimentelle oder genauere theoretische Potentiale auf wenige Bruchteile von kJ/mol reproduzieren zu können.

Die Fragestellung dieser Arbeit lautet: wie genau kann man mit Hilfe von Ein-Determinanten-Wellenfunktionen, die Elektronenkorrelation auf Orbital-Niveau beschreiben, im Vergleich zu Mehr-Determinanten-Wellenfunktionen intermolekulare Wechselwirkungsbeiträge berechnen? Sie hat das Ziel die Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen und Wechselwirkungsbeiträge für wesentlich größere Systeme auf korreliertem Niveau zu ermöglichen als dieses mit der gängigen Vielteilchen-SAPT machbar ist. "Korrelierte Ein-Determinanten-Wellenfunktionen" sind unter anderem in zwei Bereichen der Quantenchemie zugänglich: in der Brueckner Coupled-Cluster Theorie sowie der Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie. Handelt es sich bei der Brueckner Determinante um einen Teil der wahren elektronischen Wellenfunktion, so ist dies bei der Kohn-Sham Determinante nicht der Fall. Letztere ist eher eine Hilfsgröße des Kohn-Sham Formalismus. Interessant ist darum auch die Fragestellung, inwieweit Brueckner- und Kohn-Sham Orbitale miteinander vergleichbar sind.

Darüber hinaus wird der bereits in [3] beschriebene Ansatz der Brueckner Coupled-Cluster Erwartungswertmethode auf ein höheres Niveau in der Ordnung der Erwartungswertentwicklung ausgebaut. Dieser ermöglicht die Gewinnung von korrelierten elektrischen Eigenschaften von Molekülen sowie intermolekularen Wechselwirkungsbeiträgen erster Ordnung. Ziel dieses Ansatzes ist es, die vielfach gefundene Schwäche der Møller-Plesset Störungstheorie in der Beschreibung von Molekülen mit starken Korrelationseffekten durch eine effektive Aufsummierung bestimmter intramolekularer Anregungen zu beseitigen.

Die Gliederung dieser Arbeit ist wie folgt:

- in Kapitel 2 werden die quantenchemischen Verfahren beschrieben, welche für die vorliegende Arbeit von Bedeutung waren; dabei werden spezielle Aspekte, die in der Arbeit eine Rolle gespielt haben, hervorgehoben
- in Kapitel 3 werden die theoretischen Verfahren zur Berechnung von elektrischen molekularen Eigenschaften beschrieben
- in Kapitel 4 werden spezielle Verfahren zur Behandlung von intermolekularen Wechselwirkungen erläutert; das Gewicht liegt dabei wiederum auf denjenigen Methoden, die im weiteren von Relevanz sind

- in Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Brueckner-SAPT Methode präsentiert; dabei werden die Beiträge in erster intermolekularer Ordnung mit einem Brueckner Coupled-Cluster Erwartungswertansatz zweiter Ordnung beschrieben, während in zweiter intermolekularer Ordnung ein ungekoppelter Brueckner-Orbitalansatz getestet wird
- in Kapitel 6 wird zunächst die KS-Dichtefunktionaltheorie unter dem Aspekt beleuchtet, wie gut man mit einzelnen Funktionalen korrelierte Multipolmomente und Polarisierbarkeiten berechnen kann; die Ergebnisse dieser Betrachtungen sind von Bedeutung für die folgende Analyse der KS-SAPT Methode; schließlich werden die weiteren Näherungen dieser Methode beleuchtet, indem die Monomere durch 'exakte' XC (*eXchange Correlation*) -Potentiale beschrieben werden; am Ende des Kapitels wird die Leistungsfähigkeit von KS-SAPT anhand einiger größerer Testrechnungen gezeigt
- in Kapitel 7 werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt und Perspektiven für zukünftige Entwicklungen gegeben

Kapitel 2

Quantenchemische Verfahren

2.1 Hartree-Fock

Gegenstand dieses und der folgenden Abschnitte ist die Beschreibung von Lösungsverfahren für die (elektronische) stationäre Schrödingergleichung eines N -Elektronensystems mit einem oder mehr fixen Kernen:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Diese Gleichung ist nur für 1-Elektronensysteme wirklich exakt lösbar, während für Systeme mit mehr Elektronen Näherungsverfahren angewandt werden müssen. Eine Bedingung, die die Lösungsfunktionen Ψ erfüllen müssen, ist die Antisymmetrie bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen, was aus der Tatsache folgt, daß Elektronen Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$ (Fermionen) sind. Dieses wird gewährleistet durch die Konstruktion von (Slater-)Determinanten, bestehend aus 1-Teilchen Wellenfunktionen $\phi_i(\mathbf{x})$ (Spin-Orbitalen):

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \| \phi_i(\mathbf{x}) \| \quad (2.2)$$

Zwar kann eine einzelne Determinante keine Lösung von Gleichung 2.1 sein, aber man kann fragen, welches diejenige Determinante ist die das Energiefunktional $E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$ minimiert.

Drückt man den Hamiltonoperator als eine Summe von Ein- und Zweiteilchen- Beiträgen aus ($\hat{H} = \hat{U} + \hat{V}$), so erhält man (in *closed-shell* Form) den Energieerwartungswert:

$$E_{\text{HF}} = \langle \Phi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Phi_{\text{HF}} \rangle = 2 \sum_i^{N/2} \langle i | \hat{u} | i \rangle + \sum_{i,j}^{N/2} 2 \langle ij | \hat{v} | ij \rangle - \langle ij | \hat{v} | ji \rangle \quad (2.3)$$

Die Minimierung dieses Ausdruckes führt auf $N/2$ Gleichungen für die Einteilchenfunktionen ϕ_i , den (kanonischen) Hartree-Fock Gleichungen:

$$(\hat{u} + 2\hat{j} - \hat{k})\phi_i = \hat{f}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.4)$$

mit den Eigenwerten ϵ_i (Orbitalenergien). Der Fock Operator \hat{f} ist die Summe aus $\hat{u} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}$ (kinetische Energie und Kern-Elektron Wechselwirkung) sowie einem Coulomb- (\hat{j}) und einem Austauschoperator (\hat{k}), die wie folgt definiert sind:

$$\hat{j}_a(1)\phi_b(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \right] \phi_b(1) \quad (2.5)$$

$$\hat{k}_a(1)\phi_b(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_b(2) \right] \phi_a(1) \quad (2.6)$$

Das Hartree-Fock Potential $\hat{v}^{\text{HF}} = 2\hat{j} - \hat{k}$ ist dasjenige elektrische Potential, das ein Elektron in der mittleren Verteilung der anderen Elektronen unter Berücksichtigung von Elektronenaustausch wahrnimmt. Es ist in Abbildung 2.1 repräsentiert (die hier verwendeten Goldstone Diagramme [4] benutzen Zweiteilchenoperatoren, welche antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier gleichseitiger Indizes sind; damit tauchen die sogenannten Austausch-Diagramme, wie jenes im folgenden Beispiel, im weiteren nicht auf).

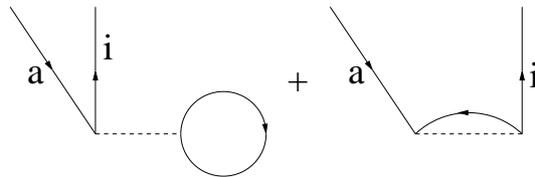


Abbildung 2.1: Hartree-Fock Potential

Eine numerische Lösung von 2.4 ist für Moleküle nicht mehr praktikabel. Aus diesem Grund entwickelt man die Molekülorbitale in einer Summe von K Atom-Basisfunktionen ζ (LCAO-Ansatz):

$$\phi_i = \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \zeta_{\mu} \quad (2.7)$$

mit den Orbitalkoeffizienten C . In praktischen Rechnungen gebührt dieser Näherung neben der Näherung, die man für die Gesamtwellenfunktion macht, ein besonderes Augenmerk. Mit diesem Ansatz lassen sich nun die Hartree-Fock Gleichungen in ein Matrix-Eigenwert Problem überführen, die sogenannten Roothaan Gleichungen:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.8)$$

welche iterativ zu lösen sind, da die Fock-Matrix eine Funktion der Koeffizientenvektoren ist, d.h. $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{C})$.

Es zeigt sich nun, daß die Lösungen der Minimierung von 2.3 die Eigenschaft haben, daß

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi \rangle = \langle \phi_i | \hat{f} | \phi_a \rangle = 0 \quad (2.9)$$

Diese Relation ist unter dem Namen *Brillouin-Theorem* bekannt und ist illustriert in Abbildung 2.2. Da nun Orbitalrotationen innerhalb der besetzt-besetzt und unbesetzt-unbesetzt Blöcke die

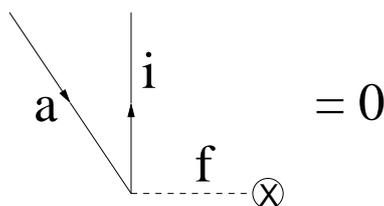


Abbildung 2.2: Brillouin-Theorem

Energie nicht ändern, ist zur Lösung der Hartree-Fock Gleichungen nur der besetzt-unbesetzt (*occ - vir*) Teil der Fock-Matrix notwendig. Dieses führt natürlich zu der Frage, welche Bedeutung dann überhaupt die Orbitalenergien in Gleichung 2.4 haben. Läßt man keine Relaxationseffekte zu, d.h. 'friert' man die Orbitale ein, so zeigt sich, daß zum 'Herausnehmen' eines Elektrons aus einem besetzten Zustand i , bzw. zum 'Einfügen' eines Elektrons in einen unbesetzten Zustand a gerade die Energie $-\epsilon_i$ bzw. ϵ_a vonnöten ist. Damit kann man näherungsweise die Orbitalenergien der besetzten Zustände als negative Ionisierungsenergien und die der unbesetzten Zustände als Elektronenaffinitäten auffassen. Dieses bezeichnet man als *Koopmans' Theorem* [5].

Es zeigt sich nun, daß die Orbitalenergien für die besetzten Zustände bereits recht gute Näherungen für experimentell bestimmte Ionisierungspotentiale sind [5], während es auf der anderen Seite für die virtuellen Orbitale eine Schwierigkeit gibt, was aus der Form des Hartree-Fock Potentials (siehe Abb. 2.1) resultiert. Die Summation läuft hier, unabhängig davon, ob es sich um einen besetzten oder virtuellen Zustand handelt, über alle N besetzten Zustände. Während dies im Falle der besetzten Orbitale zu einem Herausheben der sogenannten Selbst-Energie, d.h. einer Wechselwirkung mit sich selbst, führt, ist dies für die virtuellen Zustände nicht der Fall. Dies hat zur Konsequenz, daß eine Reihe von Eigenschaften nicht oder nur sehr schlecht mit der Hartree-Fock Wellenfunktion beschrieben werden können, etwa gebundene virtuelle (Rydberg-)Zustände oder Polarisierbarkeiten. Um die virtuellen Orbitale zu verbessern sind Modifikationen des HF-Potentials für den *vir - vir* Teil untersucht worden, welche das richtige $-1/r$ Verhalten des Potentials im langreichweitigen Bereich gewährleisten [6].

Dies ändert natürlich nicht, daß die Hartree-Fock Methode in vielen Fällen eine schlechte Näherung für die Berechnung von molekularen Eigenschaften ist. Das hat (letztenendes) damit zu tun, daß die Bewegung von Elektronen ungleichen Spins in der Hartree-Fock Methode unkorreliert ist. Diese fehlenden Beiträge werden im allgemeinen als Elektronenkorrelation, genauer aber als Coulomb-Korrelation bezeichnet. Die Korrelation von Elektronen gleichen Spins wird dagegen in der Hartree-Fock Theorie berücksichtigt und diese bezeichnet man als Austausch- oder Fermi-Korrelation. Ist im folgenden von Korrelationseffekten die Rede, so bezieht sich dieses ausschließlich auf erstere genannte Effekte, und deren Erfassung durch quantenchemische Methoden wird in den nächsten Abschnitten erläutert.

2.2 Møller-Plesset Störungstheorie

Der letzte Abschnitt hat gezeigt, daß es Wechselwirkungen gibt, im folgenden als Elektronenkorrelation bezeichnet, die nicht durch die Hartree-Fock Methode erfaßt werden. Ein einfacher Ansatz, diesem Problem zu begegnen, ist die Störungstheorie [5]. Hierbei teilt man den Hamilton Operator auf in den Hamilton Operator des ungestörten Systems \hat{H}_0 , sowie einen Störoperator \hat{V} (dem sogenannten Fluktuationspotential):

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad (2.10)$$

wobei der Parameter λ die Störung ein- ($\lambda=1$) und ausschaltet ($\lambda=0$), so daß:

$$\hat{H}(0)\Phi = E_0\Phi \quad (2.11)$$

$$\hat{H}(1)\Psi = E\Psi \quad (2.12)$$

wobei Φ und E_0 Funktion und Eigenwert des ungestörten Systems sind, während Ψ und E das gestörte System beschreiben. Die Störentwicklung in den Koeffizienten λ führt nun zu

$$\Psi(\lambda) = \Phi + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots \quad (2.13)$$

$$E(\lambda) = E_0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.14)$$

Die hochgestellten Indizes repräsentieren die jeweilige Ordnung der Störung. Eine elegante Ableitung der Störreihe für die Wellenfunktion sowie der Korrelationsenergie liefert die Projektionsoperator-Formulierung [4]. Hiernach erhält man (mit $\lambda = 1$):

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(\frac{\mathcal{Q}}{\zeta - \hat{H}_0} \right) (\hat{V} - E + \zeta) \right]^n \Phi \quad (2.15)$$

$$\Delta E = E - E_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \Phi \left| \hat{V} \left[\left(\frac{\mathcal{Q}}{\zeta - \hat{H}_0} \right) (\hat{V} - E + \zeta) \right]^n \right| \Phi \right\rangle \quad (2.16)$$

mit dem Projektionsoperator $\mathcal{Q} = 1 - |\Phi\rangle\langle\Phi|$, welcher alle zu Φ nichtorthogonalen Zustände herausprojiziert, sowie einem noch nicht genauer spezifizierten konstanten Parameter ζ . Um nun die hier angegebene Form für Ψ und ΔE in eine wie in Gleichung 2.13 angegebene Entwicklung zu überführen, muß zunächst ein geeignetes ζ gefunden werden. Geht man dabei von einem nichtentarteten Grundzustand aus, so ist leicht zu sehen, daß $\zeta - \hat{H}_0$ für alle ζ im Bereich $\zeta \leq E_0$ nichtsingulär ist. Eine naheliegende Wahl für ζ wäre darum $\zeta = E$, denn wenn, wie hier vorausgesetzt, das ungestörte System durch die Hartree-Fock Determinante beschrieben wird, liegt E immer tiefer als E_0 . Die daraus folgende Störentwicklung ist die *Wigner-Brillouin* Entwicklung. Eines der Probleme dieses Ansatzes liegt jedoch direkt auf der Hand: die Tatsache, daß E selbst in der Entwicklung auftritt, macht eine iterative Lösung, d.h. ausgehend von einer anfänglichen Schätzung von E , notwendig. Dieses und das Problem, daß die einzelnen Terme der Entwicklung nicht größenkonsistent sind, d.h. nicht mit der Anzahl N der Teilchen skalieren, macht die Wahl $\zeta = E$ zu einer unglücklichen.

Eine populärere Methode in der Wahl von ζ ist $\zeta = E_0$, was zur *Rayleigh-Schrödinger* Störentwicklung führt. Für Ψ und ΔE erhält man dann:

$$\begin{aligned}\Psi &= \Phi + \left(\frac{\mathcal{Q}}{E_0 - \hat{H}_0} \right) [\hat{V} - (E - E_0)]\Psi \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(\frac{\mathcal{Q}}{E_0 - \hat{H}_0} \right) (\hat{V} - (E - E_0)) \right]^n \Phi\end{aligned}\quad (2.17)$$

$$\Delta E = E - E_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \Phi \left| \hat{V} \left[\left(\frac{\mathcal{Q}}{E_0 - \hat{H}_0} \right) (\hat{V} - (E - E_0)) \right]^n \right| \Phi \right\rangle\quad (2.18)$$

Eine Reihenentwicklung wie in Gl.2.13 ist nun erreichbar durch eine iterative Substitution von Gl.2.18 in Gl.2.17. Die jeweils ersten drei Terme sind gegeben durch

$$\begin{aligned}\Psi^{(0)} &= \Phi \\ \Psi^{(1)} &= \left(\frac{\mathcal{Q}}{E_0 - \hat{H}_0} \right) \hat{V}\Phi \\ \Psi^{(2)} &= \left(\frac{\mathcal{Q}}{E_0 - \hat{H}_0} \right) \hat{V} \left(\frac{\mathcal{Q}}{E_0 - \hat{H}_0} \right) \hat{V}\Phi - \langle \Phi | \hat{V} \Phi \rangle \left(\frac{\mathcal{Q}}{E_0 - \hat{H}_0} \right)^2 \hat{V}\Phi\end{aligned}\quad (2.19)$$

$$\begin{aligned}E^{(0)} &= E_0 \\ E^{(1)} &= \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle \\ E^{(2)} &= \left\langle \Phi \left| \hat{V} \left(\frac{\mathcal{Q}}{E_0 - \hat{H}_0} \right) \hat{V} \right| \Phi \right\rangle\end{aligned}\quad (2.20)$$

In der bisherigen Formulierung wurde bewußt die Wahl von \hat{H}_0 offengelassen. Wählt man diesen als den sogenannten Hartree-Fock Hamiltonian

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}_i\quad (2.21)$$

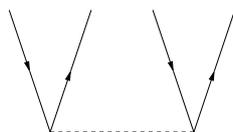
(Hartree-Fock Operator \hat{f} definiert in Gl.2.4), so spricht man von der Møller-Plesset Störungstheorie [5]. Die Wellenfunktion nullter Ordnung entspricht dann der Hartree-Fock Determinante und die Energie nullter Ordnung ist die Summe über alle N niedrigsten Orbitalenergien. Das Restwechselwirkungspotential ist dann gegeben zu

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \hat{v}^{\text{HF}}(i)\quad (2.22)$$

d.h. der Differenz aller Zweielektronenwechselwirkungen und dem Hartree-Fock Potential, gegeben durch Abb. 2.1.

Am einfachsten lassen sich die Beiträge n -ter Ordnung in der Wellenfunktion sowie der Korrelationsenergie mit Hilfe von sogenannten Stördiagrammen ableiten [4, 7]. Es zeigt sich nämlich, daß sich bestimmte algebraische Ausdrücke, welche in jeder Ordnung auftauchen, sich jedoch gegenseitig wegheben, durch ein einfaches diagrammatisches Postulat von vorneherein

ausschließen lassen. Dieses Postulat besagt, daß bezüglich der Entwicklung von ΔE bzw. $\Psi - \Phi$ nur solche Diagramme auftauchen, welche keine geschlossenen, nicht-verknüpfte Fragmente enthalten. Solche Diagramme bezeichnet man als *linked* und das Postulat ist das sogenannte *Linked Cluster Theorem*. Die damit abgeleitete Wellenfunktion erster Ordnung sowie die Korrelationsenergie bis zur zweiten Ordnung sind in Abbildung 2.3 zu sehen.



(a) Wellenfunktion 1.Ordnung

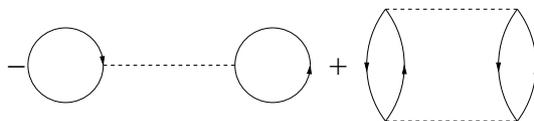
(b) Korrelationsenergie ΔE bis zur zweiten Ordnung

Abbildung 2.3: Linked Cluster Entwicklung der Wellenfunktion und der Korrelationsenergie (Hartree-Fock Basis)

Das negative Vorzeichen vor dem ersten Fragment in Abb. 2.3(b) (dem sogenannten *double-bubble*) führt nun genau zur Aufhebung der Wechselwirkungen, die bei der Aufsummierung der Orbitalenergien doppelt gezählt werden. Es ist nicht schwer zu sehen, daß die Summe $E^{(0)} + E^{(1)}$ damit genau der Hartree-Fock Energie (Gl.2.3) entspricht. Die erste (Korrelations-)Korrektur zur Hartree-Fock Energie taucht damit in zweiter Ordnung Störungstheorie auf und ist gegeben durch das zweite Fragment in Abb. 2.3(b). Zu sehen ist ferner, daß in dieser keine Einfachanregungen beitragen. Dieses ist eine direkte Folge aus Brillouins Theorem (siehe Abb. 2.2).

Eine wichtige Eigenschaft der Møller-Plesset-Störungstheorie ist die Größenkonsistenz, d.h. es gilt:

$$E^{(k)}(N) = N \cdot E^{(k)}(1) \quad (2.23)$$

für alle Ordnungen k , wenn N die Zahl der nicht wechselwirkenden Moleküle bezeichnet. Dieses zu zeigen ist auf algebraischem Wege relativ schwierig, während für den Beweis mit Hilfe diagrammatischer Techniken die wichtigste Voraussetzung (wenngleich nicht bewiesen; siehe hierzu Lit. [4]) angesprochen wurde: das *Linked Cluster Theorem*. Es zeigt sich nämlich, daß Terme, die proportional zu N^2 sind, durch *unlinked* Diagramme repräsentiert werden. Da in k -ter Ordnung, so besagt das *Linked Cluster Theorem*, nur *linked* Diagramme auftreten, wird das Skalierungsverhalten nur durch solche Diagrammtypen bestimmt. Da solche Diagramme aber, wie man noch ferner zeigen kann, mit der Anzahl N der Teilchen skalieren, ist die Größenkonsistenz der MP-Störentwicklung bewiesen.

In praktischen quantenchemischen Anwendungen wird in der Regel die Møller-Plesset-Störungstheorie bis zur vierten Ordnung benutzt (angegeben durch die Akronyme MP2, MP3 und MP4). Populär sind diese Methoden insbesondere aufgrund der Tatsache, daß sie (naturgemäß) im Unterschied zu den Coupled-Cluster- oder CI-Verfahren nicht iterativ sind. Ein Nachteil des Störansatzes liegt in der Beschreibung von hoch-korrelierten Systemen (z.B. Molekülen mit Dreifachbindungen wie CO oder N₂), d.h. wenn das Störpotential einen signifikanten Beitrag im gesamten Elektronensystem hat. In diversen Fällen kann es sogar passieren, daß die Störreihe divergiert [8, 9, 10, 11]. Dieses wird im allgemeinen durch das Auftauchen von hoch angeregten, nicht physikalischen, Zuständen begründet, und es ist meist ratsam, nicht über das MP2 Niveau, insbesondere bei der Berechnung von elektrischen Eigenschaften, hinauszugehen [10]. Generell läßt sich anführen, daß die Konvergenz der Störreihe angenommen werden kann, wenn die Änderung in der Gesamtenergie gegenüber den Abständen der einzelnen Energieniveaus klein ist [12].

2.3 Coupled-Cluster

2.3.1 Cluster Entwicklung

Anders als bei der Störungstheorie postulieren wir hier die explizite Form der Wellenfunktion Ψ . Ist Φ eine beliebige (also nicht notwendigerweise die Hartree-Fock Wellenfunktion) Referenzdeterminante, so kann man daraus alle Anregungen mit dem folgenden Ansatz erzeugen:

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi \quad (2.24)$$

$$\hat{T} = \sum_n \hat{T}_n \quad (2.25)$$

wobei die Cluster Operatoren \hat{T}_n jeweils n Teilchen aus der Referenzdeterminante anregen, z.B.:

$$\hat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \quad (2.26)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{ij,ab} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i \quad (2.27)$$

Die Stärke dieses Ansatzes liegt in der Tatsache, daß nach der Bestimmung der Amplituden $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ alle nicht-verknüpften n -fach-Anregungen erfaßt werden, was, wie noch weiter unten diskutiert, einer Aufsummierung bestimmter Stördiagramme bis ins Unendliche entspricht. Mit der Beschränkung auf $\hat{T} = \hat{T}_2$ zum Beispiel, enthält die Cluster-Wellenfunktion nicht nur alle verknüpften Zweifachanregungen, sondern auch nicht-verknüpfte quadrupel-, hextupel-,... Anregungen. Auf diese Weise lassen sich alle Korrelationseffekte solcher gekoppelten Paare (Cluster) von Anregungen erfassen. In der Praxis wird \hat{T} in der Regel aufgrund des hohen rechentechnischen Aufwandes für die Bestimmung der Amplituden durch $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ angenähert

(Coupled-Cluster Singles and Doubles \cong CCSD). Zur Ableitung der notwendigen Gleichungen formt man die Schrödingergleichung um zu:

$$(\hat{H} - E)e^{\hat{T}}\Phi = 0 \quad (2.28)$$

Nun erweist es sich als hilfreich, Gl.2.28 von links mit $e^{-\hat{T}}$ zu multiplizieren und zur Bestimmung von E und den Cluster-Amplituden $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ von links die Gleichung auf den jeweiligen Unterraum, gegeben durch Φ sowie allen notwendigen Anregungen $\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}$, zu projizieren. Mit $e^{-\hat{T}}Ee^{\hat{T}} = E$ erhält man dann:

$$\langle \Phi | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi \rangle = E \quad (2.29)$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi \rangle = 0 \quad (2.30)$$

wobei 2.30 die Bestimmungsgleichungen der Amplituden sind. Die Nichtlinearität dieser Gleichungen macht ein iteratives Lösungsverfahren notwendig. Gewöhnlich startet man dabei mit den Amplituden aus der Störungstheorie.

Um nun die Gleichungen 2.29 und 2.30 in eine algebraische Form zu überführen, benutzt man die *Campbell-Baker-Hausdorff* Entwicklung [13]:

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \dots \quad (2.31)$$

Unter der Benutzung des *Kontraktions*-Theorems [4] oder der *Slater-Condon* Regeln [5] kann man nun zeigen, daß die Reihe nach dem vierfach verschachtelten Kommutator abbricht. Das *Kontraktions*-Theorem leistet noch ein zweites: es besagt, daß die Kontraktion $\underbrace{\hat{C}\hat{U}} = [\hat{C}, \hat{U}]$ mit einem 'particle-hole' Anregungsoperator \hat{C} und einem beliebigen Ein- oder Zweiteilchenoperator \hat{U} aus der Summe der *verknüpften* Fragmente des Operator-Produktes $\hat{U}\hat{C}$ gebildet wird. Damit ist klar, da die Diagramme für Gleichung 2.29 geschlossen sind, daß die Coupled-Cluster Energie größenkonsistent ist (unabhängig von den Näherungen in \hat{T}).

Die Korrelationsenergie für die CCSD Methode, ausgehend von der Hartree-Fock Basis, ist in Abbildung 2.4 angegeben.

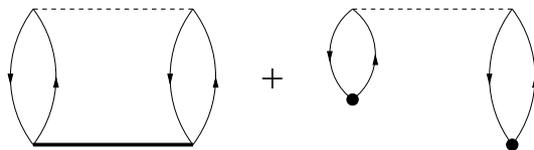


Abbildung 2.4: Korrelationsenergie der Coupled-Cluster Singles und Doubles Methode (Hartree-Fock Basis)

Dabei sind die \hat{T}_1 und \hat{T}_2 Operatoren durch fette schwarze Punkte bzw. Linien markiert. Hierbei hat das erste Diagramm eine große Ähnlichkeit mit der Darstellung für die MP2-Korrelationsenergie aus Abb. 2.3(b). Tatsächlich ist der \hat{T}_2 -Beitrag zur Korrelationsenergie eine

Summe aus bestimmten Stördiagrammen, die bis ins unendliche aufzusummieren sind, wie in Abb. 2.5 verdeutlicht wird.

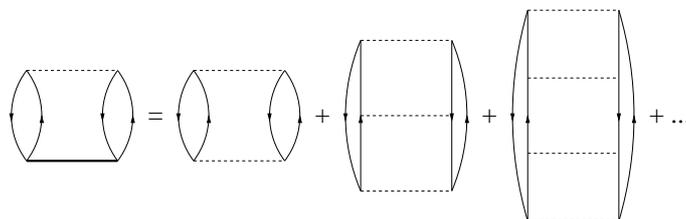


Abbildung 2.5: Störentwicklung des $\langle \Phi | e^{-\hat{T}_2} \hat{H} e^{\hat{T}_2} | \Phi \rangle$ Beitrages zur Korrelationsenergie

Auf diese Weise läßt sich die Coupled-Cluster Methode als eine natürliche Erweiterung der Vielteilchen-Störungstheorie verstehen und mit Hilfe von störungstheoretischen Ansätzen analysieren. Ebenso lassen sich beide Methode miteinander kombinieren, so zum Beispiel beim CCSD(T) Verfahren, bei dem die Ein- und Zweifachanregungsamplituden iterativ und die Dreifachanregungsamplituden nicht-iterativ, d.h. störungstheoretisch bestimmt werden [14, 15, 16]. Ferner kann man in der Coupled-Cluster Entwicklung bestimmte Diagrammtypen vernachlässigen, wie etwa bei den CC2, CC3, ... Verfahren [17, 18].

2.3.2 Brueckner Orbitale

In Abschnitt 2.1 wurde gezeigt, daß es eine bestimmte Determinante gibt, bezeichnet als Hartree-Fock Wellenfunktion, welche das Energiefunktional, gegeben in Gl.2.3, minimiert. Es läßt sich zeigen, daß die Variation des Funktionals zu der Bedingung führt, daß die Einfachanregungen nicht mit dem Grundzustand koppeln, was als *Brillouins Theorem* bezeichnet wird (siehe Gl.2.9). In Abschnitt 2.2 wurde dann gezeigt, daß die Hartree-Fock Energie der MP1 Energie entspricht. Man kann also formulieren, daß die Hartree-Fock Determinante diejenige Determinante ist welche die MP1 Energie $\sum_i \epsilon_i + \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle$ minimiert. Es stellt sich damit die Frage: unter welchen Bedingungen ist die Variation des Energieerwartungswertes höherer Ordnung stationär [19]? Mit anderen Worten: gesucht sind jeweils diejenigen Orbitale, welche die Energie einer gegebenen Ordnung minimieren. Führt man dieses bis ins Unendliche fort, so führt dies zu der *Brillouin-Brueckner* Bedingung: [20, 21, 22, 19, 23]:

$$\langle \Phi_i^a | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a | \Phi \rangle = 0 \quad (2.32)$$

Die Determinante, welche diese Bedingung erfüllt, bezeichnet man im allgemeinen als Brueckner Determinante. Diese hat bei unendlicher Ordnung maximale Überlappung mit der wahren (*full-CI*) Wellenfunktion [24]. In n -ter Ordnung gilt

$$\langle \Phi_i^a | \Psi_n \rangle = 0 \quad (2.33)$$

mit Ψ_n der Wellenfunktion n -ter Ordnung und die entsprechende Determinante Φ ist die Brueckner Determinante n -ter Ordnung. Die Bedingung 2.33 sagt aus, daß keine Einfachanregungen

in der Wellenfunktion der Ordnung n auftreten und ist damit eine natürliche Erweiterung von *Brillouins Theorem* (Gl.2.9), bezeichnet auch als *verallgemeinertes Brillouins Theorem*. In die Coupled-Cluster Theorie wurden Brueckner Orbitale erstmals von Chiles und Dykstra [25] eingeführt. Hier ist die *Brillouin-Brueckner* Bedingung 2.33 äquivalent zu der Anforderung

$$\hat{T}_1 = 0 \quad (2.34)$$

d.h. die Einfachanregungsamplituden werden zu Null. Praktisch gesehen führt diese Anforderung zu Orbitalrotationen, so daß die Einfachanregungen in die Referenzdeterminante 'absorbiert' werden:

$$\Phi' \leftarrow e^{\hat{T}_1} \Phi \quad (2.35)$$

Da diese Operation in jedem Iterationsschritt durchgeführt werden muß, führt dies generell zu einem viel kostspieligeren Verfahren als bei gewöhnlichen Coupled-Cluster Methoden, da wiederholte Transformationen bestimmter Zweielektronenintegrale durchgeführt werden müssen. Dennoch haben Handy und co-Autoren Ende der 80er Jahre die Theorie erneut untersucht [26] und gezeigt, daß die BCCD (Brueckner Coupled-Cluster Doubles) Energie algebraisch gesehen in fünfter Ordnung der CCSD und QCISD Energie überlegen ist. Ferner ist im Vergleich zu CCSD die Implementierung der Brueckner *Response*-Gleichungen wesentlich einfacher, da alle Einfachanregungsterme wegfallen [26, 27]. Eine effizientere Implementierung, bei der die Orbitale und die Amplituden gleichzeitig konvergiert werden, stammt von Hampel, Peterson und Werner [28]. Durch ein spezielles Extrapolationsverfahren konnte hier erreicht werden, daß die Lösung der BCCD Gleichungen nicht mehr Rechenaufwand erfordern als bei einer gewöhnlichen CCSD Rechnung.

Die BCCD Gleichungen sind mit Ausnahme der \hat{T}_1 -Gleichung 2.37 identisch mit den CCD Gleichungen:

$$\langle \Phi | \hat{H} | (1 + \hat{T}_2) | \Phi \rangle = E \quad (2.36)$$

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} | (1 + \hat{T}_2) | \Phi \rangle = 0 \quad (2.37)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2) | \Phi \rangle = t_{ij}^{ab} E \quad (2.38)$$

Die Umformung von Gleichung 2.37 führt zu der Definition eines effektiven (Brueckner) Hamilton-Operators (oder einer verallgemeinerten Fock Matrix) [23, 29, 30]:

$$F_i^a = f_i^a + \sum_{jb} f_b^j t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{jbc} \langle aj || bc \rangle t_{ij}^{bc} - \frac{1}{2} \sum_{jkb} \langle jk || ib \rangle t_{jk}^{ab} \quad (2.39)$$

wobei f durch Gl.2.4 gegeben ist. Die Diagonalisierung der F -Matrix (in jedem Iterationsschritt) führt zum Verschwinden der *occ - vir* Blöcke ($F_i^a = 0$) und damit automatisch zur Erfüllung der \hat{T}_1 -Gleichung (hierbei wird die F -Matrix aufgrund der nicht vorhandenen Hermizität zuvor symmetrisiert). Das entsprechende Brueckner Korrelationspotential (zweiter Ordnung) ist in Abb.2.6 zu sehen [19]. Hierbei entsprechen die jeweiligen Diagramme jeweils den letzten drei

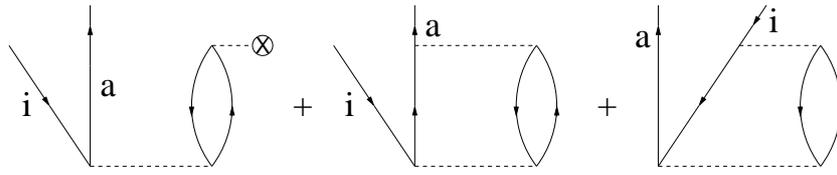


Abbildung 2.6: Brueckner Korrelationspotential (2.Ordnung)

Termen in Gleichung 2.39. Zu beachten ist, daß das erste Diagramm nicht gleich Null ist, weil *Brillouins Theorem* (Gl.2.9) hier nicht erfüllt ist. Mit der Definition der Nicht-Diagonalblöcke der effektiven Fock-Matrix ist das Brueckner Potential zur Genüge definiert (siehe auch Abschnitt 2.1). Es bleibt demnach wiederum die Frage, wie die Diagonalblöcke $occ - occ$ und $vir - vir$ zu wählen sind, und ob die Diagonalelemente dann auf eine ähnliche Weise interpretierbar sind wie die Orbitalenergien bei Hartree-Fock. Eine natürliche Wahl für F_{il} und F_{da} wäre die Ersetzung von a durch l bzw. i durch d in der obigen Matrix 2.39. Dies führt im Falle der F_{ii} Diagonalelemente unter Vernachlässigung des zweiten Terms zu dem (störungstheoretischen) Ausdruck:

$$F_{ii} = f_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{jbc} \frac{|\langle ij || bc \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_b - \epsilon_c} - \frac{1}{2} \sum_{jkb} \frac{|\langle jk || ib \rangle|^2}{\epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_i - \epsilon_b} \quad (2.40)$$

Es zeigt sich, daß der Ausdruck den Polen der Vielteilchen-Greens Funktion in zweiter Ordnung entspricht [5, 31, 32] und damit eine störungstheoretische Fortsetzung zu *Koopmans' Theorem* repräsentiert. Nach Aufspaltung des letzten Termes in

$$-\frac{1}{2} \sum_{jkb} \frac{|\langle jk || ib \rangle|^2}{\epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_i - \epsilon_b} = - \sum_{jb} \frac{|\langle ji || ib \rangle|^2}{\epsilon_j - \epsilon_b} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq i \\ b}} \frac{|\langle jk || ib \rangle|^2}{\epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_i - \epsilon_b} \quad (2.41)$$

lassen sich die einzelnen Terme wie folgt interpretieren [31]: die erste Korrektur zu Koopmans' Theorem, gegeben durch den zweiten Term in Gl.2.40 resultiert aus Zweifachanregungen ($i \rightarrow b, j \rightarrow c$) und taucht standardmäßig in der Störungstheorie zweiter Ordnung auf. Er läßt sich damit als Korrelationsbeitrag zum Ionisierungspotential interpretieren (man spricht auch von einem *Pair Removal* Term). Dieser Beitrag führt dazu, daß sich das N -Teilchensystem gegenüber dem $(N - 1)$ -Teilchensystem stabilisiert, und ist darum immer negativ. Die beiden anderen Terme, gegeben in Gl.2.41 tauchen dagegen nicht in der Störenentwicklung für das N -Teilchensystem auf. Sie entsprechen jeweils Einfach- ($j \rightarrow b$) bzw. Zweifachanregungen ($j \rightarrow c, k \rightarrow b$) aus dem $(N - 1)$ -Teilchensystem und werden als *Orbital-* bzw. *Pair-Relaxationsterm* bezeichnet. Beide Terme führen im Gegensatz zur Paar-Korrelation zu einer Stabilisierung des $(N - 1)$ -Elektronensystems und sind damit immer positiv. Eine analoge Betrachtung läßt sich auch mit den virtuellen Diagonalelementen anstellen.

Im Falle der *full-CI* Brueckner Orbitale werden nun alle Korrelations- und Relaxationseffekte in der Diagonalen der Brueckner-Fock Matrix aufsummiert, und somit entsprechen die damit erhaltenen Orbitalenergien den negativen Werten der jeweiligen Bindungsenergie der Elektronen, was als *verallgemeinertes Koopmans' Theorem* bezeichnet wird [19, 33, 34].

Für die BCCD Methode läßt sich auch, analog zu CCSD, eine störungstheoretische Dreifachanregungs-Korrektur formulieren, in der als Orbitalenergien die Diagonale der effektiven Fock-Matrix verwendet werden. Eine Untersuchung der BCCD(T) Methode existiert von Scuseria [29], jedoch unter Vernachlässigung der Relaxationsbeiträge in den Diagonalblöcken, was dazu führt, daß die \hat{T}_3 Korrektur kleiner ist als die alternative Korrektur von Handy [26], welcher die gewöhnliche Hartree-Fock Matrix für die Diagonalblöcke verwendet.

Formal lassen sich Brueckner Orbitale ebenso wie Hartree-Fock Orbitale als Basis für eine Störungstheorie verwenden (was sicherlich auf den ersten Blick mehr eine akademische als praktikable Methode darstellt). Unter Benutzung des Korrelationspotentials in Abb. 2.6 und der Diagonalelemente der effektiven Fock-Matrix führt dies zu einer analogen Störentwicklung wie bei dem Hartree-Fock basierten Verfahren. Der erste Unterschied bezüglich der Entwicklung von ΔE tritt in zweiter Ordnung auf (was eine direkte Folge von Brillouins Theorem ist). Dies ist in Abb.2.7 veranschaulicht:

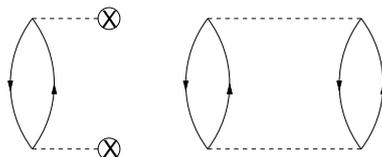


Abbildung 2.7: Korrelationsenergie 2ter Ordnung (allgemeine Basis)

Auf einer solchen Entwicklung basiert der Coupled-Cluster Erwartungswertansatz, bei welchem die Amplituden durch konvergierte Cluster-Amplituden ersetzt werden (siehe Kapitel 3).

2.4 Dichtefunktionaltheorie

2.4.1 Kohn-Sham Verfahren

Die in den vorangestellten Kapiteln beschriebenen Verfahren zur Lösung der Schrödingergleichung basierten alle auf Näherungen für die Wellenfunktion. Wenngleich (unter bestimmten Voraussetzungen) im Falle der Störungstheorie oder des Coupled-Cluster Verfahrens durch die Wahl selbiger der Anteil der Elektronenkorrelation immer besser erfaßt werden kann, ist dieses in der Praxis aufgrund des hohen rechentechnischen Aufwandes nur für kleine Elektronensysteme noch möglich. Der letztliche Grund hierfür liegt in der Fülle der Information, die bei den Wellenfunktionsmethoden verarbeitet werden muß. Nun zeigt es sich, daß die Wellenfunktion von ungleich mehr Variablen ($3 \cdot N$ (räumliche Elektronenkoordinaten) + N (Spinkoordinaten)) abhängt als die Energie (6 Koordinaten), und es kommt die Frage auf, ob überhaupt die ganze Information der Wellenfunktion benötigt wird, um den Grundzustand des Vielteilchensystems zu beschreiben. Eine interessante alternative Größe wäre etwa die Elektronendichte, da sie, im

Gegensatz zur Wellenfunktion, eine direkt meßbare und daher intuitiv eher zugängliche Größe darstellt, und nur von den drei Raumkoordinaten abhängt:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots)|^2 d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.42)$$

mit $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ (σ : Spinkoordinate).

Daß der Grundzustand tatsächlich nur durch die Elektronendichte beschrieben werden kann, gewährleistet das von Hohenberg und Kohn 1964 aufgestellte Theorem [35]:

Hohenberg-Kohn Theorem 1 *Die Grundzustandsdichte bestimmt eindeutig das äußere Potential*

Dies ist intuitiv verständlich, da die Elektronendichte an den Kernorten Maxima aufweist und außerdem gilt:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.43)$$

womit das äußere Potential (d.h. das Potential der Kerne) hinreichend bestimmt werden kann. Kennt man das äußere Potential, d.h. die systemabhängige Komponente des Hamiltonoperators, so kann man die (Grundzustands-) Energie als Funktional der Dichte hinschreiben:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} \quad (2.44)$$

mit $T[\rho]$ der kinetischen Energie, $V_{ee}[\rho]$ der Elektron-Elektron Wechselwirkung und V_{Ne} der Kern-Elektron Wechselwirkung (äußeres Potential). Die Elektron-Elektron Wechselwirkung umfaßt unter anderem die klassische Coulomb Wechselwirkung:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.45)$$

Eine Schwierigkeit bleibt jedoch noch zu überwinden: wie findet man die Elektronendichte des Grundzustandes? Eine formelle Vorschrift hierfür liefert das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn:

Hohenberg-Kohn Theorem 2 *Das Funktional $F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ liefert die niedrigste Energie aus der echten Grundzustandsdichte ρ_0 und zwar nur aus dieser*

Dieses entspricht dem Variationsprinzip, d.h. eine Test-Elektronendichte liefert eine obere Grenze für die Grundzustandsenergie:

$$E_0 \leq E[\rho^{\text{Test}}] = T[\rho^{\text{Test}}] + V_{ee}[\rho^{\text{Test}}] + V_{Ne}[\rho^{\text{Test}}] \quad (2.46)$$

wobei $\rho^{\text{Test}} \geq 0$ und $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$. Die Elektronendichte muß hierbei zwei Anforderungen erfüllen:

- ρ muß V_{ext} -repräsentativ sein, d.h. sie ist mit einer antisymmetrischen Wellenfunktion und einem Hamilton Operator mit äußerem Potential verknüpft

- ρ muß N -repräsentativ sein, d.h. es gilt: $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$, $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ und $\int |\nabla \rho(\mathbf{r})|^{1/2}|^2 d\mathbf{r} < \infty$

Während unklar ist, welche Anforderungen die erste Bedingung stellt, ist letztere Bedingung im Falle von Wellenfunktions-basierenden Implementierungen immer gegeben. Prinzipiell läßt sich damit Gleichung 2.42 umkehren, d.h. man kann aus der Grundzustandsdichte die Wellenfunktion gewinnen. Praktisch müßte man hierfür jedoch alle Wellenfunktionen finden, die die Dichte ρ_0 ergeben, wobei die Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie der Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 entspricht.

Die Frage ist nun, was man mit den Hohenberg-Kohn Theoremen anfangen kann. Sie sagen zwar aus, daß man E_0 aus ρ_0 gewinnen kann und wie das ρ_0 zu finden ist, aber sie liefern keinen Hinweis darauf, wie das Funktional dafür aussieht. Die Kenntnis des exakten Funktionals ist aber wiederum eine Voraussetzung für das zweite Hohenberg-Kohn Theorem, für genäherte $F_{\text{HK}}[\rho]$ ist die Energie nicht mehr variationell, d.h. sie liefert nicht mehr unbedingt eine obere Schranke zu E_0 . Nun kann man ausgehend von

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + V_{\text{n.k.}}[\rho] \quad (2.47)$$

Näherungen für den ersten und den dritten Term auf der rechten Seite aufstellen. Letzterer enthält alle nichtklassischen Elektron-Elektron Wechselwirkungen wie die Selbst-Wechselwirkung, Austauschwechselwirkung und Elektronenkorrelation. Ein Beispiel für einen solchen Ansatz ist das Thomas-Fermi Modell (siehe z.B. Lit. [36]), jedoch liefert dieses nur qualitativ brauchbare Werte. Der Grund hierfür liegt insbesondere in der Modellierung der kinetischen Energie, welche mit den größten Beitrag zur Gesamtenergie liefert. Um also ein genaueres Verfahren zu erreichen, ist es erforderlich, die kinetische Energie auf eine gänzlich andere Art und Weise zu handhaben.

Kohn und Sham [37] führten die Idee einer Determinanten-Wellenfunktion für N nichtwechselwirkende Elektronen in N Orbitalen ϕ_i ein. Für ein solches System ist die kinetische Energie und die Elektronendichte *exakt* gegeben durch:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\Delta | \phi_i \rangle \quad (2.48)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.49)$$

Die Elektronen bewegen sich in einem *lokalen* effektiven Potential $v_s(\mathbf{r})$, das so zu wählen ist, daß Gleichung 2.49 erfüllt ist. Analog zu Hartree-Fock (siehe Gleichung 2.4) werden die Orbitale bestimmt durch die Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r})\right]\phi_i = \hat{f}_{\text{KS}}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.50)$$

Die Energie des Systems kann dann ermittelt werden durch

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \left(v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_J(\mathbf{r})\right)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] = T_s[\rho] + V_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.51)$$

In dieser Gleichung sind nun im Gegensatz zu Gleichung 2.47 alle Terme auf der rechten Seite mit Ausnahme des letzten ($E_{xc}[\rho]$) bekannt. Dieser entspricht der sogenannten Austausch-Korrelations Energie (XC-Energie), welcher die Austausch- und Korrelationswechselwirkungen des *nichtwechselwirkenden* Quasiteilchensystems beschreibt, ferner einem Beitrag der kinetischen Energie, da $T_s[\rho]$ nur ungefähr $T[\rho]$ ist. Der große Vorteil des Ansatzes von Kohn und Sham ist, daß mit $E_{xc}[\rho]$ ein nur kleiner Beitrag zur Gesamtenergie modelliert werden muß. Die Kohn-Sham Gleichungen 2.50 werden mit 2.51 zu

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

mit

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.53)$$

dem Austausch-Korrelations Potential (XC-Potential). In dieser Form manifestiert sich der Unterschied zu Hartree-Fock durch die Ersetzung des *nichtlokalen* Austauschpotentials durch ein *lokales* Austausch-Korrelations Potential. Ist letzteres bekannt, so kann man durch iteratives Lösen der Gleichungen 2.52 die Kohn-Sham Orbitale und damit über Gl.2.49 die exakte Grundzustandsdichte ermitteln. Allerdings ist man ebenso wie im Falle der XC-Energie auf Näherungen von v_{xc} angewiesen. Man könnte darum behaupten, es handele sich um ein semiempirisches Verfahren, da das exakte XC-Potential möglicherweise niemals gefunden werden kann. Glücklicherweise zeigt es sich, daß das exakte XC-Potential eine Reihe von *molekül-unabhängigen* Eigenschaften besitzt, die bei einer Modellierung helfen können (gleiches gilt für E_{xc}). Es kann ferner mit Hilfe von Dichten aus genauen ab-initio Rechnungen die genaue Form des XC-Potentials für ein einzelnes Molekül bestimmt werden, so daß man genährte Funktionale $v_{xc}[\rho]$ damit vergleichen und gegebenenfalls verbessern kann.

2.4.2 Austausch-Korrelations Potential

Das Austausch-Korrelations-Potential v_{xc} aus Gl.2.52 ist eine Schlüsselgröße für die Bestimmung der Orbitale und Orbitalenergien und damit aller elektronischen Eigenschaften des Vielteilchensystems. Da das exakte v_{xc} jedoch nicht bekannt ist, muß man Näherungen für dieses finden, und hierbei ist es hilfreich, einige exakte Relationen zu betrachten. Dabei ist insbesondere das asymptotische Verhalten für $r \rightarrow \infty$ interessant, da dieses die Dichte im langreichweitigen Bereich bestimmt, was wiederum von Wichtigkeit ist für die Berechnung von Polarisierbarkeiten und intermolekularen Wechselwirkungsbeiträgen.

Ein wichtiger Punkt, welcher bereits in Abschnitt 2.1 angesprochen wurde, ist die sogenannte Selbst-Wechselwirkung, d.h. die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst. Im Hartree-Fock Potential wird diese durch den Coulomb-Term hervorgerufene Wechselwirkung genau durch das 'exakte' nichtlokale Austauschpotential aufgehoben. Dieses hat im langreichweitigen Bereich ein Verhalten von $-1/r$ [38, 39, 40, 41, 42], so daß ein dem Molekül weggenommenes Elektron die richtige Nettoladung $Z - N + 1$ spürt (mit Z der Kernladung). Almbladh und von

Barth haben das $r \rightarrow \infty$ Verhalten des Austausch-Korrelationspotentials untersucht [43] und gefunden, daß:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} -\frac{1}{r} + O\left(\frac{1}{r^p}\right) \quad (2.54)$$

mit $p = 4$ für einen nichtentarteten spin-unpolarisierten Grundzustand (sonst $p = 3$; siehe auch Sahni *et al.* [44, 45, 46, 47]). Teilt man das Austausch-Korrelationspotential gemäß

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = v_x(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

in einen Austausch- und einen Korrelationsanteil auf, so gilt für den Fall, daß das N -Elektronensystem ein einzelnes Atom ist:

$$v_x(\mathbf{r}) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} -\frac{1}{r} - \frac{Q}{r^3} - \frac{R}{r^5} - \dots \quad (2.56)$$

$$v_c(\mathbf{r}) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} -\frac{\alpha}{2r^4} + \frac{8\kappa_0\chi}{5r^5} + \dots \quad (2.57)$$

mit Q und R Dichte-Multipolmomenten, α der Polarisierbarkeit des $(N - 1)$ Ions, $\kappa_0^2/2$ dem Ionisierungspotential und χ ist ein Erwartungswert des $N - 1$ Systems (siehe Quian *et al.* [45]). Im Falle eines nichtentarteten N - und $N - 1$ -Systems fällt der zweite Term in Gl.2.56 weg und man erhält $v_{xc}(\mathbf{r}) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} -\frac{1}{r} - \frac{\alpha}{2r^4}$. Diese Relation bestätigt die empirische Vermutung, daß die Elektronenkorrelation im Vergleich zur Austauschwechselwirkung eher ein kurzreichweitiger Effekt ist. Eine numerische Bestätigung des asymptotischen Verhaltens von v_c ist von Umrigar und Gonze für die isoelektronische Helium-Reihe gefunden worden [48]. Es zeigt sich allerdings, daß sehr genaue Elektronendichten für die Bestimmung von v_c vonnöten sind, um dieses Verhalten beobachten zu können [49]. Insbesondere die Verwendung von Gauß-Basissätzen zur Konstruktion der Dichte, und damit des Potentials, führt in den asymptotischen Bereichen zu Darstellungen von v_{xc} bzw. v_c , welche nicht dem wahren Verhalten entsprechen [50, 51].

Für das Kohn-Sham Potential v_s folgt aus 2.52 und 2.56

$$v_s(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_J(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} -\frac{Z_{\text{eff}}}{r} + O\left(\frac{1}{r^3}\right) \quad (2.58)$$

mit $Z_{\text{eff}} = Z - N + 1$. Die sphärische Symmetrie des führenden Terms führt dazu, daß jede Eigenfunktion der Kohn-Sham Gleichung 2.50 ebenfalls diese Eigenschaft besitzt. Nach Almladh und von Barth [43] ist das asymptotische Verhalten der Kohn-Sham Orbitale gegeben durch

$$\phi_i(\mathbf{r}) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} N_i r^{\beta_i} e^{-\kappa_i r} \quad (2.59)$$

mit

$$\kappa_i = \sqrt{-2\epsilon_i}, \quad \beta_i = Z_{\text{eff}}/\kappa_i - 1 \quad (2.60)$$

wobei ϵ_i der zu ϕ_i zugehörige Eigenwert ist und N_i eine Normierungskonstante. Der Eigenwert ϵ_0 des höchsten besetzten Orbitals entspricht dem negativen exakten Ionisierungspotential I [43, 36], und damit ist die asymptotische Dichte gegeben als:

$$\rho(\mathbf{r}) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} r^{2(Z_{\text{eff}}/\sqrt{2I}-1)} e^{-2\sqrt{2I}r} (1 + O(r^{-1})) \quad (2.61)$$

Die elektronische Dichte am Ort der Kerne ist gegeben durch Katos' *Cusp-Relation*:

$$\rho(0) = -\frac{\rho'(0)}{2Z} \quad (2.62)$$

Von dieser Relation ausgehend kann man das asymptotische Verhalten von v_{xc} für $\mathbf{r} \rightarrow 0$ bestimmen. Für jede Größe $F(\mathbf{r})$ in einem elektronischen System, welche schneller abfällt als $1/r$, und deren Gradient schneller abfällt als $1/r^2$, kann der Wert am Kern (*Cusp*) z.B. aus dem folgenden Ausdruck berechnet werden [52]:

$$F(0) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\nabla^2 F(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (2.63)$$

(siehe auch Gl.3-6 in Lit.[52]). Liu *et al.* haben mit dieser Relation das Austausch-Korrelationspotential am Kern für eine Reihe von neutralen geschlossenschaligen Atomen berechnet und gefunden, daß die Werte jeweils nahe bei der negativen Kernladung Z sind. Nimmt man an, daß am Kern der wichtigste Beitrag durch das $1s$ -Orbital gegeben ist, mit $\phi_{1s} \approx (\rho/2)^{1/2}$, und benutzt ferner die am Kern exakte Beziehung $\rho(r) = N \exp(-2Zr)$, so kann man das Austausch-Korrelationspotential am Kern näherungsweise hinschreiben als

$$v_{xc}(0) \approx \epsilon_{1s} + \frac{1}{2}Z^2 - \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \quad (2.64)$$

Auswertungen dieses Ausdruckes und Vergleiche mit den exakteren Werten aus 2.63 haben eine gute Übereinstimmung gezeigt [52], so daß man die Gleichung als grobe Abschätzung für das Kernverhalten von v_{xc} benutzen kann. Von Wichtigkeit ist das nahe am Kern vorliegende Verhalten insbesondere für die Berechnung von Kernabschirmungskonstanten [53].

Neben weiteren anderen exakten Relationen und Schranken für das Austausch-Korrelationspotential [54, 55, 56] ist insbesondere die atomare Schalenstruktur von Interesse. Es zeigt sich nämlich, daß das Austausch-Korrelationspotential zwischen den Stellen, wo der Gradient der Elektronendichte ein Maximum aufweist (welche man bei Atomen den einzelnen Schalen zuweisen kann), eine Erhebung aufweist, dem sogenannten Intershell-Peak [57, 58, 56]. Van Leeuwen *et al.* haben diese Schalenstruktur durch das Aufteilen von v_{xc} in einen kurz- und einen langreichweitigen Term untersucht [59]. Der langreichweitige Term $v_{xc,screen}$ (oder v_{Slater}) ist hier das langreichweitige Coulomb-Potential des über die Kopplungskonstante integrierten Austausch-Korrelationsloches, welches die Abschirmung der Zweiteilchenwechselwirkungen durch Austauschkorrelationseffekte beschreibt. Der kurzreichweitige Teil $v_{xc,screen}^{resp}$ beschreibt die Empfindlichkeit dieser Austausch-Korrelations Abschirmung bezüglich Dichte-Variationen und fällt näherungsweise proportional zu $1/r^4$ ab [54]. Charakteristisch für diesen zweiten Teil ist eine Stufenstruktur, welche die atomaren Schalengrenzen kennzeichnet. In Abb.2.8 ist diese Aufteilung für das Austauschpotential von Neon veranschaulicht.

Die meisten zur Zeit gängigen genäherten Austausch-Korrelationspotentiale (zum größten Teil definiert durch die Funktionalableitung des zugrunde liegenden Energiefunktionals) besitzen nicht die oben beschriebenen Eigenschaften des exakten Potentials. Ein Grund hierfür ist,

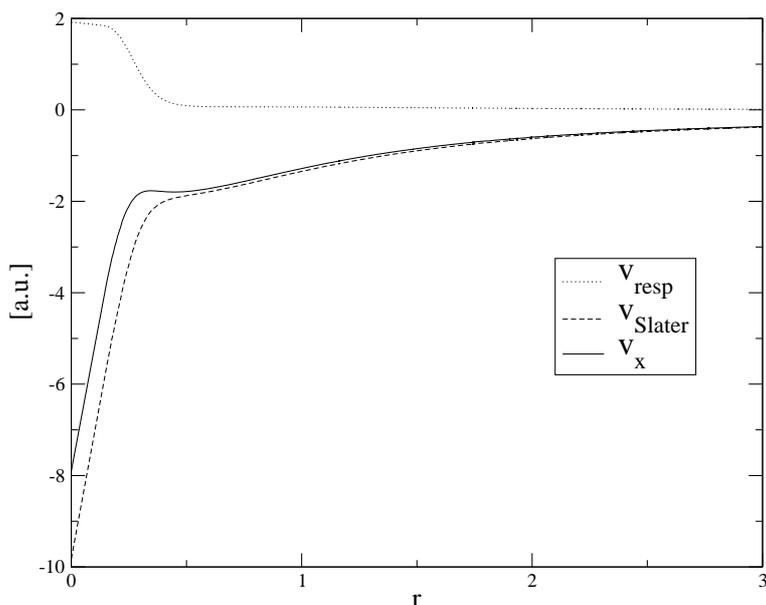


Abbildung 2.8: Austausch-Potential von Neon und seine Komponenten

daß die meisten Funktionale lediglich Funktionen von ρ und $\nabla\rho$ sind und zumeist für große r exponentiell abfallen. Van Leeuwen und Baerends haben gezeigt, daß es keine Möglichkeit gibt, ein gradientenkorrigiertes Funktional zu entwickeln, welches sowohl die exakte Asymptotik $-1/2r$ für die XC-Energiedichte, als auch die exakte Asymptotik $-1/r$ für das XC-Potential besitzt [57]. Zum Beispiel fällt das Becke88-Austauschpotential [60], welchem ein asymptotisch exaktes Energiefunktional zugrunde liegt, ab wie $-1/r^2$. Ist man hingegen bemüht aus ρ und $\nabla\rho$ ein Funktional mit exakter Asymptotik für das Potential zu entwickeln (z.B. $F[\rho, \nabla\rho] = -\frac{1}{4}|\nabla\rho|/\rho^{4/3}$) so ist die Energiedichte im Unendlichen eine Konstante und produziert stark inkorrekte Gesamtenergien. Diese Schwierigkeiten können durch das Hinzunehmen des Laplacians $\nabla^2\rho$ in das Funktional [61, 62] überwunden werden, jedoch zeigt sich bei der praktischen, auf Gauß-Basissätzen beruhenden Implementation, daß dies zu großen numerischen Problemen führt, insbesondere wenn kleine Basissätze verwendet werden [61, 63]. Hinzu kommt ein höherer rechnerischer Aufwand bei der numerischen Integration, weil die zweiten Ableitungen der Basisfunktionen an den Gitter-Punkten benötigt werden.

Ein weiteres, etwas subtileres Problem, ist die Tatsache, daß das exakte Austausch-Korrelationspotential einen Sprung macht, wenn die Zahl der Elektronen um eine ganze Zahl ansteigt. Dieses Phänomen ist bekannt als *Derivative Discontinuity* und wurde von Perdew *et al.* in einem DFT-Formalismus mit gebrochenen Elektronenzahlen entdeckt [64]. Dagegen sind alle gegenwärtig gängigen Potentiale bei Variationen der Elektronenzahl kontinuierlich, und dies hat nach Tozer und Handy zur Folge, daß das Potential im Unendlichen nicht verschwindet, sondern gegen die Konstante $I + \epsilon_{max}$ läuft [65].

Die Tatsache, daß Austausch-Korrelationspotentiale, die als Ableitung von modellierten Energie-Funktionalen definiert sind, häufig nur schlechte Näherungen für das exakte Potential

sind, beruht auf der Art der Modellierung des Energie-Funktionales selbst. Häufig werden hierzu für einen bestimmten Satz von Molekülen thermodynamische (und damit integrierte) Größen angepaßt was zu großen lokalen Fehlern im Funktional und damit im Potential führen kann, welche sich jedoch wegen der Integration nicht bemerkbar machen. Durch Erweiterung des Fittsatzes sowie der Anpassung an ab-initio determinierte Potentiale lassen sich diese Fehler ein Stück weit beheben [66, 53].

Die direkte Modellierung des Austausch-Korrelationspotentials umgeht diese Probleme, freilich mit dem Nachteil, daß das zugrunde liegende Energiefunktional nicht oder nur näherungsweise bekannt ist (siehe [56] oder [67] für eine Bestimmung von $E_{xc}[\rho]$ aus $v_{xc}([\rho, \mathbf{r}])$). Um das exakte langreichweitige Verhalten von v_{xc} zu modellieren, haben van Leeuwen und Baerends einen nichtlokalen Korrekturterm zum LDA-Potential der folgenden Form aufgestellt [57]:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \rho^{1/3}(\mathbf{r})f(x(\mathbf{r})) \quad (2.65)$$

mit

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (2.66)$$

dem dimensionslosen Gradienten der Dichte. Diese Form des Potentials skaliert wie ein exaktes Austausch-Potential [68]:

$$v_{xc}([\rho_\lambda]; \mathbf{r}) = \lambda v_{xc}([\rho]; \lambda\mathbf{r}) \quad (2.67)$$

mit $\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \lambda^3\rho(\lambda\mathbf{r})$. Bei Systemen mit kleinen Dichteveränderungen ($x \approx 0$) muß die Funktion $f(x)$ ebenfalls klein sein, im Idealfall $f(0) = 0$. Im asymptotischen Bereich ($r \rightarrow \infty$) muß auf der anderen Seite gelten

$$f(x) \sim -\frac{1}{3} \frac{x}{\ln(x)} \quad (x \rightarrow \infty) \quad \Rightarrow \quad v_{xc}(r) \sim -\frac{1}{r} \quad (r \rightarrow \infty) \quad (2.68)$$

Um beide Bedingungen zu erfüllen, haben van Leeuwen und Baerends die folgende Form für $f(x)$ gewählt, welche identisch ist mit der des Becke88 Austauschfunktionals:

$$f(x) = -\beta \frac{x^2}{1 + 3\beta x \operatorname{asinh}(x)} \quad (2.69)$$

mit der Konstanten $\beta = 0.05$, welche durch Vergleiche mit dem exakten Austausch-Korrelationspotential von Beryllium angepaßt wurde. Das so gewonnene Austausch-Korrelationspotential (v_{xc}^{LB94}) liefert bereits akkurate HOMO-Eigenwerte und radiale Momente für eine Reihe von Atomen der ersten, zweiten und achten Hauptgruppe [57]. Im Innerschalenbereich übertreibt das Modellpotential jedoch die Austausch-Korrelation und reproduziert auch nicht den Intershell-Peak. Dieses hat zur Folge, daß die Energien der besetzten Orbitale zu tief liegen und infolge dessen *Response*-Eigenschaften wie Polarisierbarkeiten meist zu klein sind [69]. Es ist darum notwendig, ein Modellpotential zu entwickeln, welches auch im Kernbereich den Verlauf des exakten Austausch-Korrelationspotentials besser reproduziert. Dieses wird zumeist durch eine Aufteilung des Potentials in einen kurzreichweitigen und einen langreichweitigen Bereich sowie

einer Interpolation zwischen beiden Gebieten bewerkstelligt [65, 70, 71, 72]. Als Kern- oder *Bulk*-Potential kann man zum Beispiel das Potential aus der Funktionalableitung von GGA-Funktionalen verwenden [65, 72], wobei das innere oder das äußere Potential um den Betrag $I + \epsilon_{max}$ zu shiften ist (s.o.):

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = (1 - f(\mathbf{r}))(v_{xc}^{\text{bulk}}(\mathbf{r}) - I - \epsilon_{\text{homo}}) + f(\mathbf{r})v_{xc}^{\text{asympt}}(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

wobei $f(\mathbf{r})$ eine Interpolationsfunktion mit den folgenden Eigenschaften ist:

$$f(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{für } \mathbf{r} \rightarrow 0 \\ 1 & \text{für } \mathbf{r} \rightarrow \infty \end{cases} \quad (2.71)$$

Um die Stufenstruktur von v_{xc} modellieren zu können benutzen Gritsenko, Leeuwen und Baerends ein *Response*-Potential, welches von den Orbitalen und Orbitalenergien abhängt [73]:

$$v_{\text{resp}}^{\text{mod}}(\mathbf{r}) = K \sum_{i=1}^N \sqrt{\epsilon_N - \epsilon_i} \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2.72)$$

wobei die Konstante K etwa durch Vergleiche mit exakten Potentialen oder anderen Daten bestimmt werden kann [56, 74]. Als Abschirmungspotential kann man zum Beispiel das LB94-Potential benutzen, so daß das Modellpotential v_{xc}^{GLB} , benannt nach den Autoren, die folgende Form hat:

$$v_{xc}^{\text{GLB}}(\mathbf{r}) = v_{\text{screen}}^{\text{LB94}}(\mathbf{r}) + K \sum_{i=1}^N \sqrt{\epsilon_N - \epsilon_i} \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2.73)$$

Dieses Modellpotential besitzt die richtige langreichweitige Asymptotik und reproduziert zugleich die atomare Schalenstruktur. Im Falle des Neon Atoms findet man jedoch eine Übertreibung der Austausch-Korrelation bei mittelgroßen Abständen und der Intershell-Peak ist gegenüber dem des exakten Potentials leicht versetzt. Um die Schwächen von v_{xc}^{LB94} im kurzreichweitigen Bereich und v_{xc}^{GLB} im mittelgroßen Bereich zu beheben, benutzen Gritsenko *et al.* eine Interpolation der Form von Gl.2.70, basierend auf einer statistischen Mittelung der Orbitalanteile an der Gesamtdichte im inneren und äußeren Bereich [70, 75]. Das so gewonnene Modellpotential v_{xc}^{SAOP} (*Statistical Average of different Orbital model Potentials*) liefert wesentlich bessere Anregungsenergien und Polarisierbarkeiten als jeweils v_{xc}^{LB94} und v_{xc}^{GLB} (in der TDDFT/ALDA Näherung) [74].

Eine wesentliche Bedingung für die Konstruktion von noch besseren Näherungen für das Austausch-Korrelationspotential ist das Vorhandensein von genauen Vergleichspotentialen. Da das Kohn-Sham Potential v_s (bis auf eine additive Konstante) eindeutig durch die Elektronendichte determiniert ist, muß es prinzipiell möglich sein, aus akkuraten Dichten (welche etwa aus ab-initio Rechnungen erhalten werden können) v_s und damit v_{xc} zu bestimmen. Im Falle eines Zweielektronensystems kann dieses Problem auf eine direkte Weise gelöst werden, da die Orbitaldichte $|\phi|^2$ des einzigen doppelt besetzten Kohn-Sham Orbitals mit der Elektronendichte

identisch sein muß. Die Inversion der Kohn-Sham Gleichung liefert [76, 77, 48, 51]:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \sqrt{\rho(\mathbf{r})}}{\sqrt{\rho(\mathbf{r})}} + \epsilon_{homo} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2.74)$$

Im Falle von Systemen mit mehr als zwei Elektronen müssen Näherungsverfahren angewendet werden, welche zumeist durch einen iterativen Prozeß ein angenähertes Potential mit dem Zielpotential verknüpfen. Hierauf beruht zum Beispiel die Methode von Görling [78], Shipper *et al.* [50] oder von Wang und Parr [79] bzw. van Leeuwen und Baerends [57, 80]. Die Methode der letzteren Autoren benutzt die folgende einfache iterative Prozedur:

$$v_e^n(\mathbf{r}) = \frac{\rho^{n-1}(\mathbf{r})}{\rho_{exakt}(\mathbf{r})} v_e^{n-1}(\mathbf{r}) \quad (2.75)$$

wobei v_e der elektronische Anteil des Kohn-Sham Potentials ist. Die Iteration stoppt, sobald die Differenz $|\rho^n(\mathbf{r}) - \rho_{exakt}(\mathbf{r})|$ zwischen der Dichte des Vergleichspotentials $v_e^n(\mathbf{r})$ und der exakten Dichte eine bestimmte Schwelle nicht überschreitet. Durch Modifikationen dieser Prozedur [81, 79, 56] läßt sich die Konvergenz noch verbessern. Eine völlig andere Methode zur Bestimmung von v_{xc} existiert von Zhao *et al.* [82, 83]. Diese beruht darauf, daß von allen Slater Determinanten, welche eine gegebene Dichte liefern, die Kohn-Sham Determinante diejenige ist, die die kinetische Energie minimiert. Benutzt man die zusätzliche Einschränkung

$$C[\rho, \rho_{exakt}] = \frac{1}{2} \int \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}_1)\Delta\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 0 \quad (2.76)$$

mit $\Delta\rho = \rho - \rho_{exakt}$, so kann man hieraus die folgenden Euler-Lagrange Gleichungen konstruieren:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) v_J(\mathbf{r}) + \lambda \int \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.77)$$

mit dem Coulomb-Potential v_J und dem Lagrange-Multiplikator λ . Das so gewonnene Gleichungssystem ist bewußt wie die Kohn-Sham Gleichungen konstruiert worden. Dabei dient der Fermi-Amaldi Term $-\frac{1}{N}v_J$ der Konvergenzverbesserung und der Parameter λ muß im Idealfall unendlich groß werden, so daß am Schluß das Austausch-Korrelations Potential gegeben ist durch:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{N} \int \frac{\rho_{exakt}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 + \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda \int \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \quad (2.78)$$

In der Praxis zeigt es sich jedoch, daß das Verfahren ab einer gewissen Größe von λ numerisch instabil wird. Daher benutzt man in der Regel endliche Werte von λ und bestimmt v_{xc} durch Extrapolation [84] oder durch Fitten des zweiten Terms in Gl.2.78 an eine Potenzreihe von λ [84, 85]. Häufig benutzt man auch einfach einen endlich großen Wert, z.B. $\lambda = 900$ [84, 86].

Die (nährungsweise) praktische Bestimmung des exakten lokalen Austauschpotentials ist bereits eine gängige Methode zur Selbstwechselwirkungsenergie-Korrektur (SIC: *Self Interaction Correction*) und wird in der Literatur häufig unter dem Akronym OPM (Optimized Potential Method) angetroffen [87, 88, 89, 90]. Eine Prozedur, welche die genaue Bestimmung von v_x

aus dem nichtlokalen Austauschpotential ermöglicht, wurde von Görling entwickelt und wird mit der Abkürzung EXX (*Exact Exchange* Kohn-Sham) bezeichnet [91]. Jedoch muß hierzu die Kohn-Sham *Response*-Funktion gebildet werden, was für praktische Anwendungen rechnerisch zu aufwendig ist. Dieser Schritt kann allerdings in der Näherung von Krieger, Li und Iafrate vermieden werden (KLI) [92]. Ein wesentlich effizienterer Exakter-Austausch Formalismus existiert von Della Sala und Görling [40, 41, 42]. Dieser basiert auf der Annahme, daß die HF- und die Austausch-KS-Determinante identisch sind und damit gleichzeitig Eigenfunktionen der HF-Gleichungen und der Austausch-KS-Gleichungen sind. Diese Annahme führt zu der folgenden Darstellung für das lokale Austausch-Potential:

$$v_x(\mathbf{r}) = v_x^{\text{Slater}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \sum'_{i \leq j} \sqrt{k_{ij}} c_{ij} \phi_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}) \phi_j^{\text{HF}}(\mathbf{r}) \quad (2.79)$$

mit $k_{ij} = 2$ für $j \neq i$ und $k_{ij} = 1$ für $i = j$ und

$$c_{ij} = \sqrt{k_{ij}} \langle \phi_i^{\text{HF}} | \hat{v}_x - \hat{v}_x^{\text{NL}} | \phi_j^{\text{HF}} \rangle \quad (2.80)$$

(der Strich an dem Summenzeichen in Gl.2.79 gibt an, daß der Fall $i = j = \text{HOMO}$ ausgeschlossen ist). Die Koeffizienten c_{ij} können durch Umformung von Gl.2.79 als Eigenvektoren eines $N(N+1)/2 - 1$ Gleichungssystems ermittelt werden [40]. Die ϕ^{HF} sind hierbei die Hartree-Fock Orbitale und v_x^{NL} ist das nichtlokale Austauschpotential. Das Slater-Potential in der oberen Gleichung kann aus der folgenden Relation bestimmt werden:

$$v_x^{\text{Slater}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \sum'_{i \leq j} k_{ij} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\phi_j(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.81)$$

d.h. man benötigt das elektrostatische Potential der Überlappungs-Dichte aller Produkte zwischen den besetzten Orbitalen an jedem Gitter-Punkt. Um den rechnerischen Aufwand hierfür zu verringern, kann man im nahen Kernbereich das Slater-Potential durch die Atom-Basisfunktionen mit Hilfe der Resolution der Identität ausdrücken [40]. Das obige Schema wird als *Transformation Local Hartree-Fock* (TLHF) bezeichnet. Eine verwandte Prozedur zur Konstruktion des exakten Austauschpotentials benutzt lokale Skalierungs-Transformationen [93]. Ein interessanter Aspekt ist, daß man die KLI-Näherung erhält, wenn man in dem Korrekturterm in Gl.2.79 alle Terme mit $i \neq j$ vernachlässigt. Ein Vergleich der aus dem lokalen Austauschpotential generierten KS-Orbitalen und den Hartree-Fock Orbitalen durch Bestimmung der Determinanten-Überlappung zeigt, daß die anfängliche Annahme der Gleichheit zwischen beiden Determinanten gerechtfertigt ist [40]. Im Unterschied zu Hartree-Fock liefert aber die Lokale Hartree-Fock Methode (LHF) eine wesentlich bessere Beschreibung der virtuellen Zustände und sollte damit besser für die Bestimmung von *Response*-Größen geeignet sein, als die Hartree-Fock Methode.

2.5 Ein Zoo von Orbitalen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden zwei Arten von korrelierten Einteilchenwellenfunktionen präsentiert, namentlich Brueckner Orbitale und Kohn-Sham Orbitale, welche aus formal völlig unterschiedlichen Ansätzen zur Lösung der Schrödingergleichung entsprungen sind. Dennoch lassen sich einige Gemeinsamkeiten zwischen beiden Funktionen finden. Zum Beispiel wurde gezeigt, daß die Eigenwerte der effektiven Brueckner-Fock Matrix (siehe Gl.2.39) im Falle unendlicher Ordnung die exakten negativen Ionisierungspotentiale des Systems liefern, während die Energie des höchsten besetzten Kohn-Sham Orbitals die exakte negative Ionisierungsenergie liefert (die tiefer liegenden Kohn-Sham Eigenwerte lassen sich als gute Näherungen der vertikalen Ionisierungspotentiale interpretieren [94]). Ferner liefern die Quadrate über die besetzten Kohn-Sham Orbitale die exakte Grundzustandsdichte des Systems, während die Quadrate über die Brueckner Orbitale eine gute Näherung der Elektronendichte liefern [95, 96]. Eine wichtige Anwendung von Brueckner Orbitalen ist die Behandlung von Systemen, in denen es zu artefaktischen, symmetriebrechenden Orbital-Instabilitäten kommt, was dazu führt, daß die genäherte Wellenfunktion es nicht vermag, die Spin- oder Raum-Symmetrie der exakten Wellenfunktion zu repräsentieren [97, 98]. Solche Instabilitäten kommen in SCF-artigen Wellenfunktionen vor und sind ein Resultat der Konkurrenz zwischen verschiedenen Valenz-Bond-artigen Lösungen der Hartree-Fock Gleichungen. Eine Untersuchung von Sherill *et al.* hat gezeigt, daß Kohn-Sham Orbitale aus genäherten Funktionalen in den meisten Fällen ebenfalls die Symmetrie erhalten (einzig Funktionalen mit einer starken Beimischung nichtlokalen Austauschs lieferten Symmetrie-gebrochene Lösungen) [99].

Eine erste etwas weitergehende Analyse der Vergleichbarkeit zwischen Brueckner- und Kohn-Sham-Orbitalen läßt sich mit Hilfe des Austausch-Korrelationsloches machen. Um dieses zu definieren braucht man die Paardichte:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N \quad (2.82)$$

Diese gibt an, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß sich simultan zwei Elektronen mit Spin σ_1 und σ_2 in den zwei Volumenelementen $d\mathbf{r}_1$ und $d\mathbf{r}_2$ aufhalten, während die restlichen $N-2$ Elektronen beliebig im Raum verteilt sind. Diese Größe enthält damit alle Informationen über die Elektronenkorrelation in dem System (analog zur Elektronendichte und der Einelektronendichtematrix ist die Paardichte die Diagonale über die Zweiteilchendichtematrix). Das Austausch-Korrelationsloch ist hiermit definiert als:

$$h_{xc}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) \quad (2.83)$$

Der erste Term auf der rechten Seite gibt an, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, ein Elektron in $d\mathbf{x}_2$ zu finden, während sich ein anderes in $d\mathbf{x}_1$ aufhält. Die Differenz dieses Termes mit der unkorrelierten Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron in $d\mathbf{x}_2$ steckt, beschreibt damit eine negative Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ein Loch) um das Elektron in $d\mathbf{x}_1$ (die Integration von

$h_{xc}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$ über $d\mathbf{x}_2$ ergibt -1 Elektron). Das Konzept des Austauschkorrelationsloches ist in der Dichtefunktionaltheorie von großer Bedeutung, da viele gängigen Funktionale konstruiert sind, um h_{xc} zu modellieren. Nach Spinintegration kann man nun h_{xc} formal in einen Austausch- (Fermi-Loch) und einen Korrelationsanteil (Coulomb-Loch) aufspalten:

$$h_{xc}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) + h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \quad (2.84)$$

wobei der erste Teil durch die Pauli-Abstoßung von Elektronen gleichen Spins verursacht ist, während der letzte Teil die auf Coulomb-Wechselwirkungen basierende klassische Elektronenkorrelation beschreibt. Zu beachten ist, daß beide Anteile für sich keine direkte physikalische Bedeutung haben, sondern nur deren Summe. Anhand eines einfachen Systems, dem H₂-Molekül, lassen sich aber die Effekte der einzelnen Beiträge sehr schön veranschaulichen [100]. Es zeigt sich, daß das Fermi-Loch im H₂-Molekül delokalisiert ist und man findet bei großen Kern-Kern Abständen ein halbes Elektron an einem Proton und ein halbes an dem anderen, unabhängig von der Position des anderen Elektrons [100]. Dieses Verhalten kann natürlich nicht das Verhalten des gesamten Austauschkorrelationsloches sein, und es zeigt anschaulich, warum die *restricted* Hartree-Fock Methode nicht in der Lage ist, die Dissoziation von H₂ richtig zu beschreiben. Das Coulomb-Loch, auf der anderen Seite, ist bei großen Abständen ebenfalls delokalisiert, aber es zeigt eine negative Wahrscheinlichkeit an dem Proton, in dessen Nähe sich ein Elektron befindet, und eine positive an dem anderen (und zwar jeweils von $\frac{1}{2}$ Elektron). Damit ergibt die Summe aus Austausch- und Korrelationsloch ein lokalisiertes Loch genau an der Stelle des Referenzelektrons. Während dieser Effekt nun nicht durch die Hartree-Fock Methode beschrieben wird, ist dies im Falle von exakter DFT und genäherten GGAs (hier zumindest qualitativ) der Fall. Letzteres beruht auf der Tatsache, daß im Falle der GGAs die Austauschkorrelationsenergie *lokal* von der Dichte (und ihrem Gradienten, usw.) abhängt. Schon im Falle der Dirac-Austauschenergie ist das Austauschloch unabhängig vom Referenzelektron lokalisiert und liefert eine bessere Beschreibung des gesamten Loches als Hartree-Fock. Dieses Beispiel zeigt deutlich den Unterschied zwischen der Beschreibung von Austauscheffekten in Hartree-Fock und GGA-Funktionalen, denn letztere enthalten zusätzlich (mehr oder weniger) langreichweitige nichtdynamische Korrelationseffekte, die zur Beschreibung von dissoziierenden Molekülen notwendig sind. Es ist dies wahrscheinlich der Grund, warum die genäherte Dichtefunktionaltheorie so erfolgreich Atome und Moleküle zu beschreiben vermag. Auf der anderen Seite zeigt das Beispiel deutlich, warum man nicht das nichtlokale Hartree-Fock Potential mit einem (genäherten) lokalen Korrelationspotential (HFKS-Methode, Lit.[36]) kombinieren sollte, da der Delokalisationsfehler von Hartree-Fock dann nicht korrigiert werden kann. Im Falle der sehr erfolgreichen Hybrid-Funktionale nimmt man dies jedoch zu gewissen Anteilen (meist 20-30%) in Kauf, um die Selbstwechselwirkung des Coulomb-Anteils zu korrigieren.

Im Falle der Brueckner Orbitale ist das nichtlokale, exakte Austauschpotential mit einem nichtlokalen Korrelationspotential verknüpft. Da hier das nichtlokale Korrelationspotential *echte* Korrelationseffekte beschreibt, liegt es nahe zu vermuten, daß das gesamte Brueckner XC-

Potential *lokalisierter* ist als das Hartree-Fock Potential und daß damit die Brueckner Orbitale eher mit Orbitalen, welche aus lokalen Potentialen generiert sind, übereinstimmen als mit Hartree-Fock Orbitalen. Eine Untersuchung von van Heusden *et al.* [95] hat gezeigt daß Brueckner Orbitale lokalisierter sind als Hartree-Fock Orbitale und daß sie die Dissoziation von H_2O qualitativ richtig beschreiben. Es ist auf der anderen Seite klar, daß Brueckner Orbitale nicht identisch mit den Orbitalen aus exakten Kohn-Sham Rechnungen sein können, da letztere die exakte Elektronendichte liefern, was bei Brueckner-Orbitalen nur näherungsweise der Fall ist. Dieses kann wiederum anhand des einfachen Modellsystems H_2 veranschaulicht werden. Im wechselwirkenden Vielteilchensystem wird hier die Elektronendichte näherungsweise aus der Summe $\rho(\mathbf{r}) \approx n_{1g}|\phi_{1g}^{\text{BO}}(\mathbf{r})|^2 + n_{1u}|\phi_{1u}^{\text{BO}}(\mathbf{r})|^2$ gebildet (n_{1g}, n_{1u} sind die Besetzungszahlen), während die Dichte im Falle von Kohn-Sham aus einem einzigen Orbital gebildet wird ($\phi_g^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{2}\rho(\mathbf{r})}$). In einer umfassenden Untersuchung gehen Lindgren und Salomonson auf diese Problematik ein und postulieren in ihrer Brueckner-Kohn-Sham (BKS) Methode ein lokales Korrekturpotential, welches dafür sorgt, daß nach Minimierung des BKS-Funktional die Orbitale die exakte Dichte liefern [19]. Eine praktische Methode, wie man aus den Brueckner Coupled-Cluster Gleichungen eine von der Dichte abhängige effektive Wechselwirkung generieren kann, ist von Scuseria beschrieben worden [30]. Nesbet postuliert auf der anderen Seite einen Dichtefunktionalformalismus, dessen Referenzzustand nicht notwendigerweise die exakte Elektronendichte liefert, sondern dessen Projektion auf die wahre Wellenfunktion maximiert wird (*Brueckner-Brenig Bedingung*) [101, 102].

Ein direkterer Zusammenhang zwischen Brueckner Orbitalen und Kohn-Sham Orbitalen läßt sich interessanterweise finden, wenn man zwei neue Arten von Einteilchenwellenfunktionen einführt, nämlich die Natürlichen Orbitale (NOs) und Dyson Orbitale (DOs).

Die Natürlichen Orbitale wurden von Löwdin eingeführt [103]. Sie sind durch die Bedingung definiert, daß in ihnen ausgedrückt die Einteilchendichtematrix diagonal ist:

$$\gamma_{pq} = \langle \Psi | \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q | \Psi \rangle = \delta(p, q) n_p \quad p, q \leq F \quad (2.85)$$

(mit der Bezeichnung $p < F$ für besetzte Orbitale und $q > F$ für unbesetzte Zustände), bzw. in der Raumpinkoordinatenform:

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_i n_i \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_i^*(\mathbf{x}_2) \quad (2.86)$$

Hierbei sind n_i die Besetzungszahlen (Eigenwerte) und χ_i die Natürlichen Orbitale (Eigenfunktionen). Die Summe läuft im Unterschied zu Hartree-Fock, wo sie nur über die N tiefsten Orbitale läuft und wo die Besetzungszahlen 1 bzw. 0 für die besetzten bzw. unbesetzten Orbitale sind, über alle (fraktionell) besetzten Zustände. Damit:

$$\sum_i n_i = N \quad (2.87)$$

Definiert man analog zur Einteilchendichtematrix γ_Ψ eine entsprechende Einteilchen-Übergangsdichtematrix:

$$\gamma_{\Phi\Psi}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_{1'}) = N \int \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, N) \Psi^*(\mathbf{x}_{1'}, \mathbf{x}_2, \dots, N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.88)$$

so läßt sich zeigen, daß die Natürlichen Orbitale bzw. die Brueckner Orbitale als Eigenfunktionen der folgenden linearen bzw. nichtlinearen Integralgleichungen definiert sind [104]:

$$\int \gamma_\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = n_i \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (2.89)$$

$$\int \gamma_{\Phi\Psi}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \phi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 = \langle \Phi | \Psi \rangle \phi_i(\mathbf{x}_1) \quad (2.90)$$

Kobe konnte zeigen, daß die Determinante, die aus den NOs mit den maximalen n_i gebildet wird, die maximale Besetzungszahl von allen N -Teilchendeteminanten hat [22], d.h.:

$$N_{<} = \sum_{i=1}^N \langle \Psi | a_i^\dagger a_i | \Psi \rangle = \text{maximum} \quad (2.91)$$

und dies führt zu [105]:

$$\langle \Psi | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a | \Psi \rangle = 0 \quad \begin{cases} i > F \\ a < F \end{cases} \quad (2.92)$$

was als alternative Definition der Natürlichen Orbitale angesehen werden kann¹. Diese Relation ist das Analogon zur *Brillouin-Brueckner Bedingung* in Gl.2.32 und wird auch bezeichnet als *Brillouin-Löwdin Bedingung*. Dieses ist in gewisser Weise eine Erweiterung von Brueckner Orbitalen und man kann mit Hilfe von Gl.2.32 und 2.92 eine direkte Verbindung zwischen Brueckner- und Natürlichen Orbitalen herstellen. Die Tatsache nämlich, daß in der Brueckner-basierten Wellenfunktion keine Einfachanregungen vorkommen, führt dazu, daß sich Brueckner- und Natürliche Orbitale erst voneinander unterscheiden, wenn Dreifach- und höhere Anregungen in der Wellenfunktion berücksichtigt werden. Dies hat zur Folge, daß BOs und NOs im Falle von Zweielektronensystemen identisch sind, und man kann annehmen, daß die Differenz zwischen beiden Orbitalfunktionen in vielen anderen Fällen gering ist [105, 106, 107] (Stolarczyk und Monkhorst haben demonstriert, daß sich BOs und NOs erst in dritter Ordnung Störungstheorie voneinander unterscheiden [23]). Ein qualitativer Vergleich der Orbitaldichten aus Brueckner Orbitalen und Natürlichen Orbitalen (jeweils gewonnen aus der BCCD-Wellenfunktion) zeigte jedoch recht große Unterschiede (verglichen mit der Differenzdichte aus

¹Es ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß im Falle von nicht exakten Wellenfunktionen Ψ die über Gl.2.91 oder Gl.2.92 definierten NOs sich von denjenigen NOs unterscheiden, welche durch eine einfache Diagonalisierung der 1-Matrix gewonnen werden. Die (generalisierten) NOs, von denen hier die Rede ist, müssen vielmehr durch einen iterativen Prozeß gewonnen werden, in welchem die 1-Matrix in jedem Iterationsschritt einer CI-Rechnung diagonalisiert wird. Die N untersten NOs werden dann verwendet, um einen neuen CI-Vektor auszurechnen. Dieses wird solange wiederholt, bis sich die Summe der N untersten Besetzungszahlen nicht mehr ändert.

BOs und Hartree-Fock Orbitalen) [95]. Im Unterschied zu Hartree-Fock Orbitalen sind die BOs und NOs abhängig von der Natur der exakten Wellenfunktion, und sie mögen identisch werden, wenn man einen bestimmten Ansatz für die Wellenfunktion macht, etwa indem man die Wellenfunktion ansetzt als ein antisymmetrisiertes Produkt aus stark orthogonalen Geminalen [108]. Brenig konnte zeigen, daß die Erfüllung der *Brillouin-Brueckner Bedingung* 2.32 mit der Anforderung identisch ist, daß die Brueckner Determinante maximale Überlappung mit der exakten Wellenfunktion hat (bestes Überlappungs-Kriterium) [109]. Im Falle der Natürlichen Orbitale läßt sich ganz analog beweisen, daß aus der *Brillouin-Löwdin Bedingung* folgt, daß die Determinante aus den Natürlichen Orbitalen mit den größten Besetzungszahlen diejenige ist, die die beste Näherung an die exakte Einteilchendichtematrix liefert (bestes Dichte-Kriterium) [104, 108]. Dieses kann formuliert werden als:

$$\text{Sp}(\gamma_{\text{exakt}} - \gamma_{\text{NO}})^2 = \text{minimum} \quad (2.93)$$

wobei γ_{NO} die aus den ersten N Natürlichen Orbitalen gebildete Dichtematrix ist. Numerische Untersuchungen haben gezeigt, daß die NOs in der Tat bessere Näherungen für die Erwartungswerte von Einteilchenoperatoren liefern als Hartree-Fock Orbitale [104].

In Abschnitt 2.3.2 wurde gezeigt, daß die Brueckner-Brillouin Bedingung einen effektiven Einteilchenhamiltonian definiert (siehe auch Lit.[110]):

$$\langle \Phi | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a | \Psi \rangle = 0 \Rightarrow \langle \Phi | \hat{a}_a [\hat{H}, \hat{a}_i^\dagger] | \Psi \rangle = 0 \Rightarrow \langle a | \hat{F}^{\text{BO}} | i \rangle = 0 \quad (2.94)$$

Die konsistente Definition dieses Hamiltonians im besetzt-besetzt und virtuell-virtuell Unterraum liefert Diagonalelemente, die mit den verküpften Selbstenergiendiagrammen und damit den exakten Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten des N -Teilchensystems übereinstimmen [110, 19]. Ganz analog kann man nun auch im Falle der Natürlichen Orbitale verfahren indem man aus der 1-Teilchen-Brillouin Bedingung [111] das folgende generalisierte Einteilchenpotential ableitet [112, 113, 114, 115]:

$$\langle \Psi | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a | \Psi \rangle = 0 \Rightarrow \langle \Psi | \hat{a}_a [\hat{H}, \hat{a}_i^\dagger] | \Psi \rangle = 0 \Rightarrow \langle a | \hat{F}^{\text{NO}} | i \rangle = 0 \quad (2.95)$$

mit

$$\langle p | \hat{F}^{\text{NO}} | q \rangle = \sum_s h_{ps} \gamma_{sq} + \frac{1}{2} \sum_{rst} \langle pr || st \rangle \Gamma_{tsrq} \quad (2.96)$$

wobei γ bzw. Γ die *exakte* Ein- bzw. Zweiteilchendichtematrix ist [116]. Zur Berechnung der Ionisierungspotentiale nimmt man nun an, daß die ionisierten Zusände entwickelt werden können als

$$|\Psi_v^{N-1}\rangle = \sum_p \hat{a}_p |\Psi_0^N\rangle c_{p,v} \quad (2.97)$$

und dies ist eine Erweiterung von *Koopmans' Theorem*, bekannt als *Extended Koopmans' Theorem* (EKT) [113, 117, 115, 118, 119, 120]. Einsetzen in die Schrödingergleichung und Projektion gegen $\langle \Psi_0^N | \hat{a}_q^\dagger$ liefert [113, 114]:

$$\sum_p \langle \Psi_0^N | \hat{a}_q^\dagger [\hat{H}, \hat{a}_p] | \Psi_0^N \rangle c_{p,v} = \sum_p \langle \Psi_0^N | \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_p | \Psi_0^N \rangle c_{p,v} (E_0^N - E_v^{N-1}) \quad (2.98)$$

bzw.

$$\mathbf{F}^{\text{NO}} \mathbf{c} = \gamma \mathbf{c} \mathbf{E}^{\text{I.P.}} \quad (2.99)$$

mit der Normierungsbedingung $\mathbf{c}^\dagger \gamma \mathbf{c} = \mathbf{1}$ [116]. Ein analoges Eigenwertproblem läßt sich für Elektronenaffinitäten finden. Die Güte der aus den EKT-Gleichungen erhaltenen Ionisierungsenergien beruht auf der Näherung von Gl.2.97 und wird in der Literatur kontrovers diskutiert [121, 117, 119, 120]. Im allgemeinen würde man annehmen, daß zusätzliche Operatoren wie etwa $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_k$ zu der $N - 1$ -Wellenfunktion beitragen, was ein Indiz dafür ist, daß das EKT keine exakten Ionisierungsenergien liefern kann. Tatsächlich haben Anderson und Simons gezeigt, daß der *Particle*-Teil der Selbstenergie nur in zweiter Ordnung vollständig wiedergegeben wird und daß bereits in zweiter Ordnung Nichtdiagonalelemente auftauchen, welche nicht mit einem Fragment der diagrammatischen Entwicklung der Selbstenergie übereinstimmen [121]. Pickup und Snijders argumentieren, daß alle EKT Ionisierungspotentiale für 2-Elektronensysteme exakt sind, während im Falle von allgemeinen N -Elektronensystemen weit mehr Ionisierungspotentiale als EKT Eigenwerte existieren. Morrel *et al.* benutzen als Maßstab für die Exaktheit des EKT die Frage, ob und in wie weit die NOs mit nichtverschwindenden Besetzungszahlen eine vollständige Basis darstellen [114]. Bis heute existiert hierfür kein strenger Beweis, wenngleich Morrison *et al.* dies für einige Modellsysteme zeigen konnten [122].

Ein direktes Verfahren zur Ermittlung der exakten Ionisierungspotentiale liefern die Greens-Funktions-Methoden [123, 124, 32, 125, 126, 127, 5]. Die spektrale Darstellung der Einteilchen-Greensfunktion ist gegeben als [116]:

$$\begin{aligned} G_{pq}(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{\mu} \frac{\langle \Psi_0^N | \hat{a}_p | \Psi_{\mu}^{N+1} \rangle \langle \Psi_{\mu}^{N+1} | \hat{a}_q^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_{\mu}^{N+1} - E_0^N) + i\eta} \\ + \sum_{\nu} \frac{\langle \Psi_0^N | \hat{a}_q^\dagger | \Psi_{\nu}^{N-1} \rangle \langle \Psi_{\nu}^{N-1} | \hat{a}_p | \Psi_0^N \rangle}{\omega - (E_0^N - E_{\nu}^{N-1}) - i\eta} \end{aligned} \quad (2.100)$$

wobei die Summe über alle μ Zustände des $N + 1$ Systems sowie alle ν Zustände des $N - 1$ Systems läuft. Damit liefern die Pole der Einteilchen-Greensfunktion direkt die Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien des N -Teilchensystems. Der Zusammenhang mit den EKT-Gleichungen wird deutlich, wenn man das Kurvenintegral über die Greens-Funktion und ihr erstes Moment betrachtet:

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_{I.P.} G_{pq}(\omega) d\omega = \gamma_{pq} \quad (2.101)$$

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_{I.P.} \omega G_{pq}(\omega) d\omega = \langle \Psi_0^N | \hat{a}_q^\dagger [\hat{H}, \hat{a}_p] | \Psi_0^N \rangle \quad (2.102)$$

In der Form [123, 125, 128]

$$\hat{G}(\omega) = \frac{1}{\omega \hat{1} - \hat{h}_H - \hat{\Sigma}(\omega)} \quad (2.103)$$

läßt sich das Problem auf die Lösung von entsprechenden Einteilcheneigenwertgleichungen zurückführen, den sogenannten Dyson-Quasiteilchengleichungen [129]:

$$(\hat{h}_H + \hat{\Sigma}_{xc}(\omega)) \phi_I = \omega_I \phi_I \quad (2.104)$$

mit \hat{h}_H als dem üblichen Hartree-Hamiltonian und $\hat{\Sigma}_{xc}(\omega)$ als dem nichtlokalen Selbstenergieoperator (manchmal auch bezeichnet als Masse-Operator) welcher alle Austausch- und Korrelationseffekte des N -Teilchensystems beinhaltet. Der wesentliche Unterschied zu den vorangegangenen Einteilcheneigenwertproblemen ist die Tatsache, daß $\hat{\Sigma}_{xc}$ explizit von der Energie des Teilchens abhängt (dies ist z.B. in der Formulierung der Brueckner-Fock Matrix in Gl.2.39 nur indirekt der Fall), und damit einen nichtlinearen Operator repräsentiert. Dieses resultiert daraus, daß das System auf unterschiedliche Weise auf Elektronen mit variierenden Energien reagiert und hat zur Konsequenz, daß die Dyson Orbitale keine einzelne Determinante formen [123]; man kann ferner nicht davon ausgehen, daß die Dyson Orbitale (DOs) linear unabhängig voneinander sind (s.u.). Für diejenigen Dyson-Orbitale, die den Prozeß

$$\begin{array}{l} M \rightarrow M^+ + e^- \\ \Psi_0^N \quad \Psi_I^{N-1} \end{array} \quad (2.105)$$

beschreiben gilt:

$$\phi_I(\mathbf{x}_1) = \sqrt{N+1} \int \Psi_I^{N-1}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, N) \Psi_0^N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, N) d\mathbf{x}_2 \dots dN \quad (2.106)$$

d.h. sie lassen sich alternativ aus der Überlappung der Grundzustandswellenfunktion des N -Teilchensystems und dem I -ten Zustand des $N-1$ -Teilchensystems berechnen. Mit Gl.2.101 läßt sich zeigen, daß gilt [130]:

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_I^{\text{Ionisation}} \phi_I(\mathbf{x}_1) \phi_I(\mathbf{x}_2) \quad (2.107)$$

und dies ist ebenso wie Gl.2.86 eine Diagonalsumme. Die Versuchung ist groß, die DOs ϕ_I mit den NOs χ_i zu vergleichen, jedoch ist die Tatsache, daß die Dyson Orbitale Eigenfunktionen zu *verschiedenen* Operatoren (s.o.) sind, ein naheliegender Grund anzunehmen, daß sie nicht orthogonal zueinander sein können [123, 130]. Ausgehend von der Tatsache, daß die DOs für die Ionisierungsprozesse und die DOs für die Elektroneneinfangprozesse zusammen die Vollständigkeitsrelation erfüllen, d.h.:

$$\sum_I^{\text{Ionisation}} \phi_I^{\text{I.P.}}(\mathbf{x}_1) \phi_I^{\text{I.P.}}(\mathbf{x}_2) + \sum_I^{\text{Elektroneneinfang}} \phi_I^{\text{E.A.}}(\mathbf{x}_1) \phi_I^{\text{E.A.}}(\mathbf{x}_2) = \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) \quad (2.108)$$

haben Goscinski und Lindner jedoch gezeigt, daß die kanonische Orthonormierung der DOs direkt die NOs liefern, wobei die jeweilige Norm den Besetzungszahlen entspricht [130].

Eine Ähnlichkeit zwischen DOs und BOs bzw. der Bezug letzterer zu Dysons Quasiteilchengleichung wird in der Literatur an verschiedenen Stellen erwähnt [110, 131, 132, 133, 134, 135]. Ein Vergleich des Korrelationspotentials in Gl.2.39 mit Gl.5 aus Lit. [131] (oder z.B. Gl.IV.63 in Lit.[125]) zeigt allerdings, daß sich BOs und DOs bereits in zweiter Ordnung voneinander unterscheiden, wenngleich jeweils einer der beiden Terme in zweiter Ordnung identisch ist, so daß zumindest in dieser Näherung BOs und DOs miteinander vergleichbar sein werden.

Schließlich bleibt noch zu zeigen, inwieweit Kohn-Sham Orbitale (KSOs) mit den DOs bzw. NOs verknüpft sind. Es ist auf der einen Seite klar, daß die KSOs nicht die exakte Einteilchendichtematrix des wechselwirkenden N -Teilchensystems liefern, noch kann behauptet werden, daß die Diagonalsumme über die KSOs eine gute Näherung für selbige darstellt [136]. Auf der anderen Seite liefern die Summen über die Dichten der KSOs und der DOs die exakte Gesamtdichte des Vielteilchensystems [94], freilich mit dem Unterschied, daß im Falle von Kohn-Sham die Summe über die niedrigsten N besetzten Orbitale läuft während im Falle der Dyson Orbitale die Summe praktisch unendlich lang ist. Dennoch ist diese Gemeinsamkeit ein Indiz dafür, daß in Regionen, wo die Dichte vornehmlich durch ein einzelnes Orbital dominiert wird, etwa im langreichweitigen Bereich, KSOs und DOs sich lediglich durch einen Phasenfaktor voneinander unterscheiden werden.

Es existiert nun ein Ansatz in der Dichtefunktionaltheorie, in welcher die KS Gleichungen als Näherungen zu Dyson's Quasiteilchengleichungen abgeleitet werden [137]. Dieser stellt eine Erweiterung zu dem OEP Verfahren von Talman und Shadwick dar [138], welches auf der Näherung $\hat{\Sigma}_{xc} \approx \hat{\Sigma}_x$ beruht. In jener läßt sich das resultierende OEP als das exakte Austauschkorrelationspotential v_{xc} identifizieren [137], und damit sind die KS Gleichungen nichts weiter als die variationell beste lokale Näherung an Dyson's Quasiteilchengleichungen. Einen direkten Zusammenhang zwischen dem lokalen Austauschkorrelationspotential und der nichtlokalen Selbstenergie liefert die Sham-Schlüter Gleichung [139, 140, 141, 137, 136]:

$$\int d\mathbf{r}' v_{xc}(\mathbf{r}') \int \frac{d\omega}{2\pi} G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \omega) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int \frac{d\omega}{2\pi} G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \omega) \Sigma_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}; \omega) \quad (2.109)$$

mit der KS-Green's Funktion [137]

$$\hat{G}_s(\omega) = \frac{1}{\omega \hat{1} - (\hat{h}_H + \hat{v}_{xc})} \quad (2.110)$$

Bis heute existiert keine Untersuchung, inwieweit KSOs aus exakten v_{xc} 's und DOs miteinander übereinstimmen. In einer ausführlichen Untersuchung haben Duffy *et al.* allerdings gezeigt, daß die KSOs aus genäherten Potentialen mit ähnlichen Abweichungen wie Hartree-Fock Orbitale die Moment-Verteilungen von Dyson Orbitalen wiedergeben [142].

Eine Zusammenfassung dieses Streifzuges ist in Abb.2.9 gegeben. Es sollte am Ende dieses Abschnittes noch einmal betont werden, daß der Faden der zwischen den Brueckner Orbitalen und den Kohn-Sham Orbitalen gelegt wurde, recht dünn gewebt ist, und daß die Ausführungen noch keine direkte Vergleichbarkeit zwischen den Determinanten aus BOs und KSOs erlauben. Dieses läßt sich nur durch konkrete numerische Rechnungen untersuchen. Zielsetzung dieses Abschnittes war jedoch aufzuzeigen, daß eine theoretische Verknüpfung zwischen dem Konzept der Brueckner Orbitale und der KS-Dichtefunktionaltheorie existiert, in Ergänzung zu den vorangegangenen Abschnitten, in denen die Wellenfunktions-basierten Methoden und die Dichtefunktionaltheorie zunächst unabhängig voneinander dargestellt wurden.

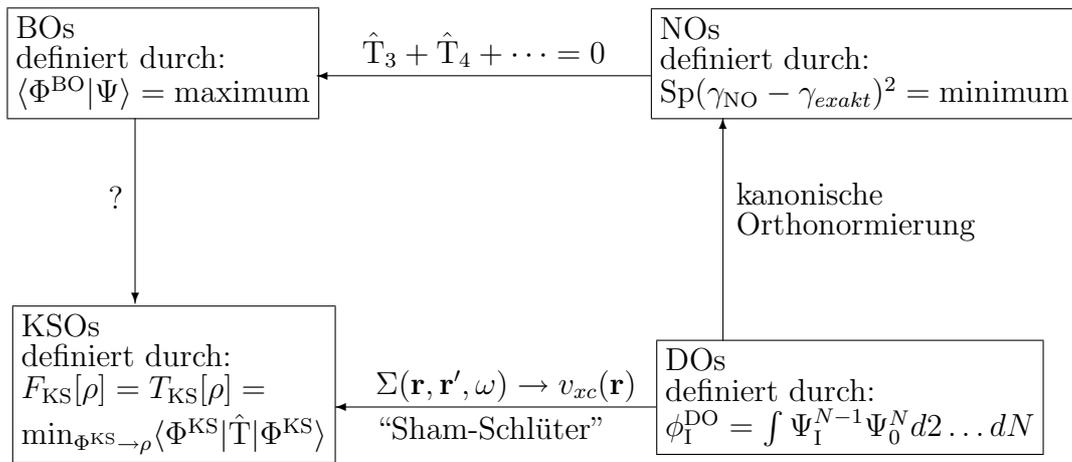


Abbildung 2.9: Orbitale und ihre Verknüpfungen

Kapitel 3

Elektrische Molekül-Eigenschaften

Die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen ist im wesentlichen elektronischer Natur. Wenn zwei Moleküle, verglichen mit ihrer eigenen Dimension, weit voneinander entfernt sind, so wird die Wechselwirkungsenergie häufig vornehmlich bestimmt durch die elektrischen Momente der Moleküle, und die Gesamtheit ihrer Wechselwirkungen wird als elektrostatische Wechselwirkung bezeichnet [143]. Darüber hinaus erzeugen die permanenten Momente der Moleküle elektrische Felder, welche die elektronische Struktur der Nachbarmoleküle beeinflussen. Die hierdurch entstehende, zusätzliche Wechselwirkung bezeichnet man als Induktionswechselwirkung. Schließlich gibt es noch sogenannte nichtklassische Wechselwirkungen (Dispersionswechselwirkungen), welche durch die Korrelation der Dichtefluktuationen der Moleküle entstehen und die man durch die dynamischen Polarisierbarkeiten der Moleküle beschreiben kann. Aufgrund dieser Zusammenhänge bildet die allgemeine Beschreibung von statischen und dynamischen elektrischen Momenten die Grundlage für die Bestimmung intermolekularer Wechselwirkungen bei großen Abständen, und deren quantenchemische Berechnung soll in den folgenden Abschnitten erläutert werden. Für eine weitergehendere Lektüre ist neben der grundlegenden Publikation von Buckingham [144] der Review von Gauss [145] sowie das Buch von McWeeny [146] zu empfehlen (s.a. Lit.[147]).

3.1 Statische Multipolmomente

In diesem Abschnitt betrachten wir die Antwort (*Response*) eines Moleküls, welches einem statischen äußeren Feld F ausgesetzt ist. Ist die Voraussetzung erfüllt, daß das Feld schwach ist (d.h. es werden keine elektronischen Übergänge erzeugt), so liefert die Taylor-Reihenentwicklung um den feldfreien Fall ($E^{(0)}$) eine gute Beschreibung des gestörten Systems, dessen Energie (mit Benutzung der Einsteinschen Summenkonvention) geschrieben werden kann als:

$$E = E^{(0)} - \mu_{\alpha}^{(0)} F^{\alpha} - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F^{\alpha} F^{\beta} - \dots - \frac{1}{3} Q_{\alpha\beta}^{(0)} F^{\alpha\beta} - \frac{1}{3} A_{\gamma,\alpha\beta} F^{\gamma} F^{\alpha\beta} - \dots \quad (3.1)$$

Hierbei sind $\mu_\alpha^{(0)}$ und $Q_{\alpha\beta}^{(0)}$ Dipolmoment bzw. Quadrupolmoment des ungestörten Moleküls und $\alpha_{\alpha\beta}$ und $A_{\gamma,\alpha\beta}$ sind die entsprechenden Polarisierbarkeiten, welche die Verformung der Ladungswolke durch das äußere Feld F^α und dessen Gradienten $F^{\alpha\beta}$ beschreiben. Das induzierte Dipol- bzw. Quadrupolmoment des Moleküls ist gegeben durch die partielle Ableitung der Energie nach der Feldstärke bzw. dem Feldgradienten:

$$\mu_\alpha = -\frac{\partial E}{\partial F_\alpha} = \mu_\alpha^{(0)} + \alpha_{\alpha\beta} F^\beta + \dots \quad (3.2)$$

$$Q_{\alpha\beta} = -3\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha\beta}} = Q_{\alpha\beta}^{(0)} + A_{\gamma,\alpha\beta} F^\gamma + \dots \quad (3.3)$$

Die Gleichungen 3.2 und 3.3 liefern direkt berechenbare Ausdrücke für das Dipol- und Quadrupolmoment des Moleküls wenn man die Feldstärke gegen Null gehen läßt ($F \rightarrow 0$). Bei praktischen quantenchemischen Rechnungen wird dies häufig numerisch bewältigt, indem man die Energie bei kleiner positiver und negativer Feldstärke ausrechnet und dann den Differenzenquotienten bildet. Diese (*finite field*) Methode hat den Vorteil, daß im Vergleich mit den analytischen Gradientenverfahren kein zusätzlicher Programmieraufwand notwendig ist, so daß man solche Rechnungen mit nahezu allen gängigen Quantenchemieprogrammen bewältigen kann. Der Nachteil ist ohne Zweifel der höhere Bedarf an Rechengenauigkeit und die Verringerung der Symmetrie bei Anlegung eines äußeren Feldes. Hinzu kommt die Tatsache, daß *zwei* einzelne Rechnungen notwendig sind um *eine* Komponente auszurechnen, so daß alles in allem der Zeitbedarf für eine solche Rechnung in der Regel im Vergleich mit den analytischen Ableitungsverfahren (manchmal auch bezeichnet als *Coupled Perturbed* Verfahren) recht groß ist. Der große Vorteil der letzteren ist die Tatsache, daß (im vorliegenden Fall) die Integrale über die Basisfunktionen nicht von der äußeren Störung abhängen, so daß die Berechnung der Dichtematrix angemessen schnell geht, und es ist nur eine einzige Energieberechnung vonnöten. Hat man einmal die Dichtematrix bestimmt, so lassen sich alle Eielektroneneigenschaften durch eine einfache Matrixmultiplikation (oder Integration) ausrechnen. Je besser allerdings das Niveau der korrelierten Methode wird, desto schwieriger ist es, den zugrunde liegenden Gradienten zu implementieren. So sind zur Zeit etwa nur wenige Quantenchemieprogramme verfügbar, welche z.B. Gradienten für Coupled-Cluster Verfahren besitzen.

Neben den beiden oben beschriebenen Verfahren ist die natürlichste Methode zur Bestimmung von Eielektroneneigenschaften die Berechnung des Erwartungswertes der zugrunde liegenden Observablen (\rightarrow Postulat der Quantenmechanik). Das Hellmann-Feynman Theorem (HFT) verknüpft diesen Erwartungswert mit der ersten Ableitung, und es gilt:

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial F} | \Psi \rangle = \left. \frac{dE}{dF} \right|_{F=0} \quad (3.4)$$

Diese Identität ist exakt für die exakte Wellenfunktion Ψ und es läßt sich zeigen, daß sie auch für variationell bestimmte Wellenfunktionen, wie z.B. der Hartree-Fock Determinante, erfüllt ist. Anders sieht dieses jedoch im Falle von Störungstheorie-Wellenfunktionen oder Coupled-Cluster Wellenfunktionen aus, da etwa im letzteren Fall die Ableitung der Energie nach den

Cluster Amplituden in der Regel nicht stationär ist, d.h. nicht variationell optimiert ist. In diesem Fall gilt:

$$\left. \frac{dE}{dF} \right|_{F=0} = \frac{\langle \Psi^0 | \hat{O} | \Psi^0 \rangle}{\langle \Psi^0 | \Psi^0 \rangle} + \frac{2}{\langle \Psi^0 | \Psi^0 \rangle} \langle \Psi^0 | [H^0 - E^0] \left. \frac{d\Psi^F}{dF} \right|_{F=0} \rangle \quad (3.5)$$

wobei Ψ^0 die ungestörte und Ψ^F die gestörte Wellenfunktion ist. Der zweite Term auf der rechten Seite in Gl.3.5 wird auch bezeichnet als nicht-HFT Term, da er in den oben beschriebenen Fällen verschwindet. Seine Berechnung ist wesentlich schwieriger als die Berechnung des HFT-Terms selbst und wird in manchen Fällen vernachlässigt (sogenannte *unrelaxierte* Verfahren).

Das Hauptaugenmerk dieses Abschnittes soll nun auf die Berechnung von Coupled-Cluster Erwartungswerten gelenkt werden (der entsprechende Störungstheorieansatz ergibt sich hieraus automatisch, wenn man statt der konvergierten Cluster-Amplituden die Amplituden nullter Ordnung einsetzt). Der erste Ansatz dieser Art geht auf Čížek zurück [148] und wurde bis heute in verschiedenen Gruppen untersucht und weiterentwickelt [149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157]. Alle Ansätze basieren auf der Entwicklung der folgenden Größe:

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Phi | e^{T^\dagger} \hat{O} e^T | \Phi \rangle}{\langle \Phi | e^{T^\dagger} e^T | \Phi \rangle} \quad (3.6)$$

welche so transformiert werden kann, daß nur solche Diagramme in der Entwicklung auftauchen, die explizit verknüpft sind [156]. Der nicht-HFT Term wird in diesem Ansatz vernachlässigt, denn es wird angenommen, daß er nur einen geringen Beitrag liefert und gegen Null geht, wenn $e^T \Phi$ gegen die exakte Wellenfunktion strebt. Man kann in der Tat zeigen, daß im Falle der Näherung $e^T \approx e^{T_1+T_2+T_3}$ die Korrekturen des nicht-HFT Terms vornehmlich durch 4-fach Anregungen zustande kommen, welche in gewöhnlichen Applikationen als vernachlässigbar angesehen werden [153]. Der große Vorteil dieses CC-Erwartungswertansatzes ist, daß die Berechnung von korrelierten Größen auf direktem Wege erfolgen kann und daß ein erheblich geringerer rechnerischer Aufwand vonnöten ist als bei den numerischen oder analytischen Ableitungsverfahren.

Die sicherlich einfachste Näherung der verknüpften Erwartungswertentwicklung ist die Benutzung der Brueckner Determinante als korrelierte Wellenfunktion. Diese Variante, bezeichnet als BOX (*Brueckner Orbital eXpectation value scheme*), ist bereits in der Lage einen großen Anteil des Korrelationseffektes einer BCCD *finite-field* Rechnung zu reproduzieren [96, 3]. Der Vorteil dieses Ansatzes gegenüber dem auf der HF-Determinante basierenden Verfahren ist, daß in der CC-Brueckner Determinante über die Einfachanregungen hinausgehend auch der Einfluß aller höheren, aus Einfachanregungen resultierenden nichtverknüpften Mehrfachanregungen auf die Orbitale berücksichtigt ist. Die natürliche Erweiterung dieses Schemas ist nun die Hinzunahme von Zweifachanregungen in die Wellenfunktion. Jedoch muß hierbei die Cluster-Entwicklung an einer bestimmten Stelle abgebrochen werden. Im Falle der CCSD Methode geht man dabei bis zur zweiten Ordnung in der MBPT-Entwicklung der Wellenfunktion, so daß der hierdurch

hervorgerufene Fehler von der gleichen Ordnung ist wie der nicht-HFT Term [153]. Für die HF- bzw. BO-basierenden Varianten erhält man damit:

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{CCSD}} = \langle \Phi_{\text{HF}} | (1 + T_1^\dagger + T_2^\dagger + \frac{1}{2} T_2^\dagger T_2^\dagger) \hat{O} (1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2 T_2) | \Phi_{\text{HF}} \rangle_C \quad (3.7)$$

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{BCCD}} = \langle \Phi_{\text{BO}} | (1 + T_2^\dagger + \frac{1}{2} T_2^\dagger T_2^\dagger) \hat{O} (1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2 T_2) | \Phi_{\text{BO}} \rangle_C \quad (3.8)$$

(C bezeichnet 'verknüpfte' Beiträge). Zu beachten ist, daß im Falle von CCSD Terme wie $\langle \frac{1}{2} T_1 T_1 | \frac{1}{2} T_1 T_1 \rangle$ oder $\langle T_1 T_2 | T_1 T_2 \rangle$ (Kurzhandnotation: Wellenfunktion und Operatorsymbol sind weggelassen) noch nicht in zweiter Ordnung auftreten. Die entsprechenden Goldstone Diagramme bis zur zweiten Ordnung sind in Abbildung 3.1 angegeben. Die jeweiligen unausgefüllten Kreise bzw. gestrichelten Linien am Kopf geben an, daß die entsprechenden Anregungsoperatoren jeweils komplex konjugiert sind. Die entsprechende Brueckner Variante ergibt sich durch das Weglassen der Diagramme 3.1(b) und 3.1(d). Alle Diagramme, welche zu einer bestimmten Eigenschaft \mathcal{O} beitragen, lassen sich ausdrücken durch:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_{pq} \gamma_{pq} \langle p | \mathcal{O} | q \rangle \quad (3.9)$$

wobei die Dichtematrix γ_{pq} die Summe aller Beiträge von den offenen Diagrammen repräsentiert, welche nach Entfernung der Eielektronenoperator-Anker übrig bleiben. Damit hat die Methode ebenso wie die analytischen Gradientenverfahren den großen Vorteil, daß die aufwendige Berechnung der Korrelationsbeiträge nur ein einziges Mal erfolgen muß. Zu beachten ist, daß in den Eindeterminantennäherungen die obere Dichtematrix direkt gegeben ist durch das Matrixprodukt der Orbitalkoeffizientenmatrix der besetzten Orbitale:

$$\gamma_{pq} = \sum_i^N c_{pi} c_{qi}^* \quad (3.10)$$

Noga und Urban haben für verschiedene Moleküle und elektrische Momente die CCSD-Erwartungswerte mit den entsprechenden *finite-field* Werten verglichen und eine recht gute Übereinstimmung in den Fällen gefunden, in denen die Dreifachanregungen keine Rolle bei der Energieberechnung spielen [153]. In Fällen wie dem CO Molekül hat sich gezeigt, daß hier nicht nur die Übereinstimmung zwischen CCSD-Erwartungswerten und *finite-field* Werten schlechter ist, sondern daß der lineare Term $\langle T_3 | T_3 \rangle$ unerlässlich ist, um das experimentelle Dipolmoment reproduzieren zu können. In einer weitergehenden Untersuchung haben dann Urban *et al.* gezeigt, daß der nächstwichtige Beitrag dritter Ordnung gegeben ist durch den Term $\langle T_1 T_2 | T_2 \rangle + \text{h.c.}$ [155]. Es hat sich allerdings gezeigt, daß zur Reproduktion von CCSD(T) *finite-field* Werten neben der Erweiterung des Clusteroperators auf $T \approx T_1 + T_2 + T_3^{\text{(nicht iterativ)}}$ alle Beiträge dritter Ordnung in der Wellenfunktion erforderlich sind [157].

3.2 Dynamische Eigenschaften

Die quantenchemische Berechnung von frequenzabhängigen Eigenschaften ist um einiges schwieriger als die Berechnung von statischen Größen, da z.B. die *finite-field* Technik nicht mehr

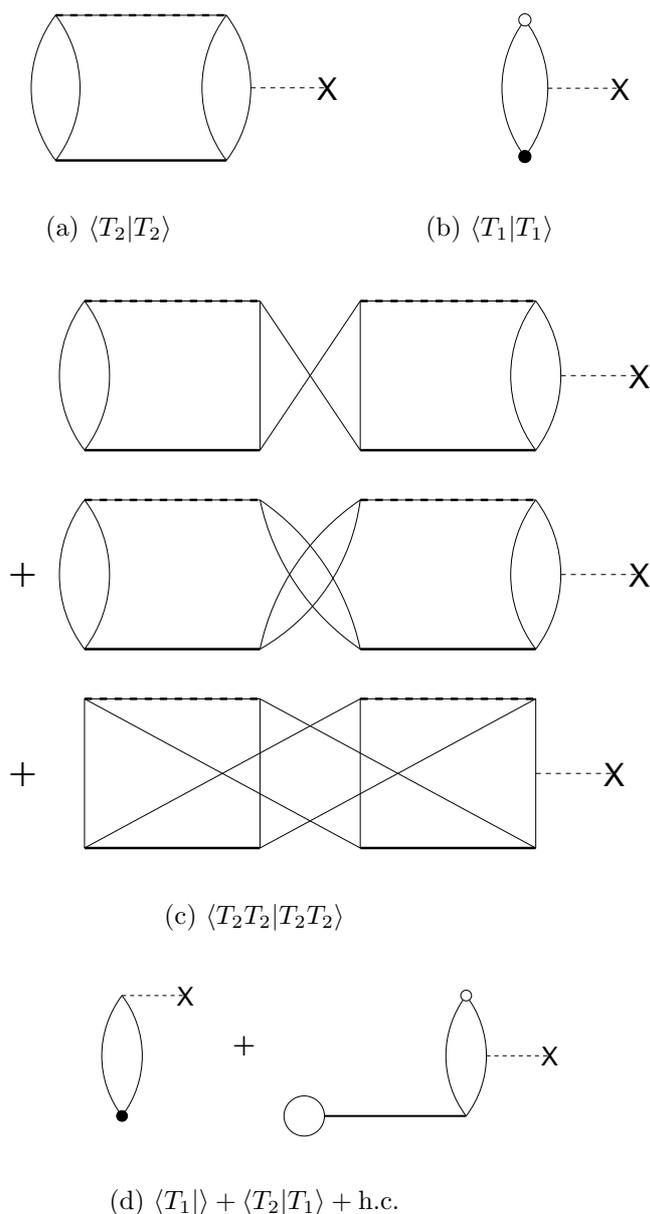


Abbildung 3.1: Alle Korrelationsbeiträge von Eielektroneneigenschaften 1ter Ordnung bis zur 2ten Ordnung

anwendbar ist. Der Grund hierfür liegt in der Form der zeitabhängigen Störung $V(t)$, welche als eine Summe von periodischen Störungen geschrieben werden kann. Schreibt man das elektrische Feld als eine Summe aus einer statischen und frequenzabhängigen Komponente $F = F_0 + F_\omega \cos(\omega t)$, so kann analog zu Gl.3.2 damit das induzierte zeitabhängige Dipolmoment entwickelt werden als:

$$\mu_\alpha(t) = \mu_\alpha^{(0)} + \alpha_{\alpha\beta}(0)F_0^\beta + \alpha_{\alpha\beta}(\omega)F_\omega^\beta \cos(\omega t) + \dots \quad (3.11)$$

Die einfachste quantenchemische Methode zur Beschreibung frequenzabhängiger Eigenschaften ist die zeitabhängige, selbstkonsistente Feldnäherung, häufig auch bezeichnet mit den Akro-

nymen RPA (*Random Phase Approximation*) oder TDHF (*Time-Dependent Hartree Fock*) [146]. Einer Eindeterminanten-HF Wellenfunktion Φ_0 wird hier erlaubt, unter dem Einfluß einer allgemeinen Störung

$$\hat{V} = \frac{1}{2}(\hat{F} \exp(-i\omega t) + \hat{F}^\dagger \exp(i\omega t)) \quad (3.12)$$

zu oszillieren, und zwar durch das Hinzumischen von einfach angeregten Zuständen Φ_i^a mit den zeitabhängigen Koeffizienten C_{ia} :

$$\Phi(t) = \Phi_0 + \sum_{ia} C_{ia}(t) \Phi_i^a \quad (3.13)$$

Die im variationellen Sinn beste Näherung in der Form

$$C_{ia} = X_{ia} \exp(-i\omega t) + Y_{ia}^* \exp(i\omega t) \quad (3.14)$$

wird dann erhalten durch das Lösen eines entsprechenden (TDHF) Gleichungssystems für die Koeffizientenvektoren \mathbf{X} und \mathbf{Y} . Für bestimmte Frequenzen mögen nun Lösungen auch dann auftauchen, wenn die Störung 3.12 verschwindet. Diese 'frei-oszillierenden' Lösungen werden (für geschlossenschalige Moleküle) aus der folgenden allgemeinen Eigenwertgleichung erhalten [158]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

mit

$$A_{ia,jb} = A_{jb,ia} = \delta_{ij}\epsilon_i - \delta_{ab}\epsilon_a + 2(ia|jb) - (ij|ab) \quad (3.16)$$

$$B_{ia,jb} = B_{jb,ia} = 2(ia|jb) - (ib|ja) \quad (3.17)$$

Die hierbei auftauchenden (Spin-integrierten) Zweielektronenintegrale sind Integrale über die ungestörten Molekülorbitale und ϵ_i sind die HF-Orbitalenergien. Die Eigenwerte ω des oberen Gleichungssystems sind solche Frequenzen, bei denen selbst eine unendlich kleine Störung eine Änderung in der Elektronendichte hervorrufen kann. In der Tat ist es so, daß die Größe dieser Änderung bei den signifikanten Frequenzen beliebig groß wird, und man kann zeigen, daß sie nichts anderes sind als die Pole der Vielteilchen-Green's Funktion (in der RPA Näherung, d.h. die Selbstenergie enthält alle Ringdiagramme \rightarrow *Ring Approximation*) [158]. Unter der Voraussetzung (wie in der Quantenchemie für gewöhnlich der Fall), daß die Orbitale reell sind, lassen sich die TDHF Gleichungen in ein Eigenwertproblem überführen, welches nur halb so groß ist ($2 * (n_{\text{occ}} \times n_{\text{vir}}) \rightarrow n_{\text{occ}} \times n_{\text{vir}}$) [159, 158]:

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) = \omega^2(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) \quad (3.18)$$

Dieses nicht-hermitesche Eigenwertproblem läßt sich unter der Voraussetzung, daß die Matrix $\mathbf{A} - \mathbf{B}$ positiv definit ist (dann läßt sie sich invertieren), in das folgende hermitesche Eigenwertproblem überführen:

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2}(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2}(\mathbf{X} + \mathbf{Y})' = \omega^2(\mathbf{X} + \mathbf{Y})' \quad (3.19)$$

mit

$$(\mathbf{X} + \mathbf{Y})' = (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2}(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) \quad (3.20)$$

Die Eigenwerte ω von Gl.3.15 entsprechen den beiden Wurzeln der Eigenwerte ω^2 in Gl.3.18. Tatsächlich benötigt man nur die Lösungsvektoren $\mathbf{U} = \mathbf{X} + \mathbf{Y}$ (und nicht auch noch die komplementäre Lösung $\mathbf{W} = \mathbf{X} - \mathbf{Y}$) um die allgemeine *Response*-Matrix (Polarisationspropagator) aufstellen zu können (hier definiert für imaginäre Frequenzen) [146, 160]:

$$\Pi_{ia,jb}(i\omega) = 2 \sum_p \frac{2\omega_p}{\omega^2 + \omega_p^2} U_{p,ia} U_{p,jb} \quad (3.21)$$

wobei ω_p die positiven Wurzeln der Eigenwerte von Gl.3.18 sind und \mathbf{U}_p sind die entsprechenden Eigenvektoren. Hat man einmal die *Response*matrix für eine Frequenz ω bestimmt, so läßt sich die Antwort einer Eielektroneneigenschaft $\langle G \rangle$ auf die Störung 3.12 bestimmen als

$$\Pi(\hat{G}\hat{F}|i\omega) = \mathbf{G}^\dagger \mathbf{\Pi}(i\omega) \mathbf{F} \quad (3.22)$$

wobei \mathbf{G} und \mathbf{F} Spalten der Komponenten von \hat{G} und \hat{F} sind, z.B. $\mathbf{F} = F_{ia}$. Die Größe $\Pi(\hat{G}\hat{F}|i\omega)$ bezeichnet man als frequenzabhängige Polarisierbarkeit von \hat{G} bezüglich der Störung \hat{F} bei der imaginären Frequenz $i\omega$. Sind \hat{G} und \hat{F} beides Dipolfelder, so erhält man die frequenzabhängige Dipol-Dipol Polarisierbarkeit (siehe Gl.3.11):

$$\alpha_{\alpha\beta}(i\omega) = \sum_{ia,jb} F_{ia}^\alpha \Pi_{ia,jb}(i\omega) F_{jb}^\beta \quad (3.23)$$

Die statischen Lösungen erhält man aus Gl.3.23 automatisch mit $\omega = 0$. Die entsprechenden *Coupled Hartree-Fock* Koeffizienten [161, 146] sind gegeben durch:

$$C_{ia} = \frac{1}{4} \sum_{jb} \Pi_{ia,jb}(0) F_{jb} \quad (3.24)$$

Ist man nur an Polarisierbarkeiten bei einigen wenigen Frequenzen interessiert, so eignet sich eine alternative Formulierung der TDHF Gleichung in Dichtematrixform, wobei man die Antwort auf eine zeitabhängige Störung für eine bestimmte Frequenz iterativ löst [146, 162, 163]. Der rechnerische Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der Lösung des Eigenwertproblems 3.18 ist, daß nur Matrizen der Dimension $n_{\text{occ}} + n_{\text{vir}}$ auftauchen und sich Integraltransformationen vermeiden lassen. Allerdings muß für jede Frequenz und jede einzelne Komponente eine solche Rechnung durchgeführt werden, während nach Lösung des homogenen Systems aus Gl.3.18 jede beliebige dynamische Eigenschaft direkt durch das Matrixprodukt 3.22 berechnet werden kann.

Eine gängige Näherung zu TDHF ist die Tamm-Dancoff Näherung (*Tamm-Dancoff Approximation*, TDA), in welcher das Gleichungssystem aus Gl.3.15 entkoppelt wird und nur das Eigenwertproblem

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \omega\mathbf{X} \quad (3.25)$$

gelöst wird (auch bekannt als Einfachanregungs-CI, SCI) [164, 165]. Eine weitere Vereinfachung, in welcher nur die Diagonale der Matrix \mathbf{A} berücksichtigt wird, führt zu der Epstein-Nesbet

Störungstheorie (ENPT) [164]. In diesem Fall muß augenscheinlich überhaupt kein Eigenwertproblem mehr gelöst werden. Die größtmögliche Näherung erhält man schließlich, wenn alle Zweielektronenintegrale in \mathbf{A} weggelassen werden. In diesem Fall sind die Anregungsenergien nichts weiter als die Orbitalenergieunterschiede und das Verfahren bezeichnet man als *Uncoupled Hartree-Fock* (UCHF). Ein Vergleich der statischen Dipol-Polarisierbarkeiten der ersten drei Edelgasatome hat gezeigt, daß die UCHF-Methode zu einer Unterschätzung der TDHF- (bzw. CPHF-)Werte führt, während die Werte der TDA- und ENPT-Näherung die TDHF-Werte teilweise (im Falle von Argon deutlich) übertreiben [164].

Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (*Time-Dependent Density Functional Theory*, TDDFT) [166, 167, 168, 169, 170] basiert auf einer zeitabhängigen Erweiterung der Hohenberg-Kohn Theoreme. Gross und Runge haben hieraus ein formal exaktes, zeitabhängiges Kohn-Sham (TDKS) Verfahren entwickelt [171, 166, 168]. Die TDKS Gleichungen sind gegeben durch:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_J(\mathbf{r}, t) + v_{xc}(\mathbf{r}, t)\right) \phi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (3.26)$$

wobei das nun zeitabhängige Austauschkorrelationspotential $v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)$ ein unbekanntes Funktional der zeitabhängigen Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ ist, welche gegeben ist durch:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (3.27)$$

Mit Hilfe von bestimmten Näherungen für das zeitabhängige XC-Potential können die TDKS Gleichungen iterativ gelöst werden, jedoch sind solche Rechnungen sehr zeitaufwendig und können nur für sehr kleine Systeme durchgeführt werden [172, 168]. Eine alternative, sehr viel effizientere Methode benutzt analog zu TDHF eine störungstheoretische Formulierung der zeitabhängigen KS-Gleichungen. Für alle im folgenden zu betrachtenden Größen reicht hierbei die Berücksichtigung der linearen Antwort auf die zeitabhängige äußere Störung. Die Änderung der Elektronendichte in erster Ordnung ist gegeben durch:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{ia} (P_{ia}(\omega) \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + P_{ai}(\omega) \phi_a(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r})) \quad (3.28)$$

mit P der Einteilchendichtematrix über die Eigenfunktionsbasis (zu beachten ist hierbei die Analogie zu Gl.3.13). Entwickelt man die KS Gleichungen bis zur ersten Ordnung (*linear response*) in dem angelegten Feld V , so erhält man die Dichteänderung erster Ordnung aus dem folgenden gekoppelten Satz von Gleichungen:

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = f(\omega) \begin{pmatrix} \mathbf{V} \\ \mathbf{V}^* \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

mit der üblichen Notation $X_{ia} = P_{ia}(\omega)$ und $Y_{ia} = P_{ai}(\omega)$ und:

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \epsilon_i - \delta_{ab} \epsilon_a + B_{ia,jb} \quad (3.30)$$

$$B_{ia,jb} = 2(i a | j b) + 2(i a | f_{xc} | j b) \quad (3.31)$$

Man sieht hier, daß die sogenannte Kopplungsmatrix \mathbf{B} aus einem Coulomb- sowie einem Austausch-Korrelationsanteil besteht. Letzterer ist wie folgt definiert:

$$B_{ia,jb}^{xc}(\omega) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_i(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r}) f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \phi_j(\mathbf{r}') \phi_b(\mathbf{r}') \quad (3.32)$$

Dabei ist $f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ die Fourier-transformierte des sogenannten XC-kernels f_{xc} . Dieser ist allgemein definiert als Funktionalableitung des zeitabhängigen XC-Potentials:

$$f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') = \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t)} \quad (3.33)$$

Der XC-Kernel bestimmt die durch das elektrische Feld hervorgerufene Änderung des zeitabhängigen XC-Potentials in erster Ordnung. Eine gängige Näherung dieses Kernels ist die adiabatische LDA (ALDA) Näherung, in welcher das komplizierte Funktional reduziert wird auf eine räumlich lokale, frequenzunabhängige, reelle Funktion, welche an der lokalen SCF Dichte $\rho_0(\mathbf{r})$ berechnet wird:

$$f_{xc}^{\text{ALDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left. \frac{dv_{xc}^{\text{LDA}}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_0(\mathbf{r})} \quad (3.34)$$

In der adiabatischen Näherung wird davon ausgegangen, daß die Funktionalableitung in Gl.3.33 für $t \neq t'$ verschwindet, was nur dann als wahr angesehen werden kann, wenn die zeitabhängige Dichteänderung ein langsamer Prozess ist. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die adiabatische Näherung eine wesentlich weniger strenge Näherung ist als diejenige, die durch das Benutzen von genäherten XC-Potentialen [173] oder durch die räumliche Lokalität hervorgerufen wird, welche z.B. nicht in aufwendigeren Näherungen des XC-Kernels vorhanden ist [174, 175, 176]. Eine Erweiterung der TDKS Methode, in welcher auch die durch das elektrische Feld hervorgerufenen magnetischen Effekte berücksichtigt werden, was dazu führt, daß in der Matrix \mathbf{B} ein zusätzlicher, von der Stromdichte abhängiger Term auftaucht, wurde von Colwell *et al.* entwickelt [177, 178]. Bauernschmitt und Ahlrichs haben den XC-Kernel auch für GGA-Funktionale implementiert [179].

Zur Berechnung des Anregungsspektrums sowie der allgemeinen *Response*matrix überführt man das Gleichungssystem in Gl.3.29 in das entsprechende homogene Gleichungssystem, welches genau die gleiche Struktur hat wie die TDHF Gleichungen aus Gl.3.15; dieses wiederum läßt sich mit den gleichen Argumenten in das analoge System aus Gl.3.18 umformen, welches nur halb so groß ist. In der Tat sind die somit erhaltenen Gleichungen wesentlich einfacher als bei TDHF, da hier die Matrizen $\mathbf{A} - \mathbf{B}$ zu einfachen Diagonalmatrizen mit den Orbitalenergie-differenzen in der Diagonalen werden.

Eine zeitabhängige Verallgemeinerung wurde auch für andere korrelierte Methoden entwickelt und implementiert. Recht unkompliziert ist hierbei insbesondere die Erweiterung der TDHF Methode für Multikonfigurations-SCF-Wellenfunktionen, welche bereits sehr früh von McWeeny untersucht wurde [180, 146, 181]. Ein zeitabhängiges MP2 (TDMP2) wurde von Hättig entwickelt [182]. Die Berechnung von zeitabhängigen *Response*-Größen mit Hilfe der

Coupled-Cluster Methode wurde als erstes von Monkhorst formuliert [149] und die erste Implementierung dieser Methode für CCSD Wellenfunktionen wurde von Kobayashi *et al.* berichtet [183]. Die meisten Implementierungen benutzen hierbei unrelaxierte Orbitale [184, 185], da hierdurch zum einen die Gleichungen erheblich vereinfacht werden, und zum anderen, weil die explizite Berücksichtigung von Orbitalrelaxationen zu zusätzlichen artefaktischen Polen zweiter Ordnung führt [186] (letzteres hat damit zu tun, daß Coupled-Cluster kein variationelles Verfahren ist). Brueckner Coupled-Cluster *Response*funktionen wurden von Koch *et al.* [187] und Aiga *et al.* [188] implementiert. Die Tatsache, daß die spektrale Repräsentierung auch hier unphysikalische Pole zweiter Ordnung aufweist, macht ein variationelles Verfahren notwendig. Aiga *et al.* haben z.B. das *coupled* Brillouin-Brueckner CEPA-0 Verfahren [189] für den zeitabhängigen Fall erweitert [188]. Eine andere Möglichkeit wäre die Benutzung von variationellen Brueckner Orbitalen, welche die CC-Energie für eine bestimmte Amplitudennäherung minimieren [98].

Es ist erstaunlich, wie gut man bereits mit genäherten Funktionalen zeitabhängige Eigenschaften und Anregungsenergien (hierbei insbesondere niedrige Anregungen aus dem Valenzzustand) mit der TDDFT Methode bestimmen kann, und es zeigt sich, daß selbst vom Niveau her höher einzustufende korrelierte zeitabhängige ab-initio Methoden mit ähnlichen Fehlern behaftet sind, wenn man das Experiment als Referenz nimmt (siehe z.B. Lit.[190]). Die Benutzung von 'exakten' XC-Potentialen in TDDFT Rechnungen hat gezeigt, daß die hauptsächliche Fehlerquelle bei dem genäherten Potential zu suchen ist, da entsprechende experimentelle oder hochwertige ab-initio Daten mit sehr hoher Genauigkeit wiedergegeben werden [173, 176, 174]. Es stellt sich heraus, daß die Wahl des XC-Kernels weitaus weniger das Ergebnis beeinflusst [176], so daß in den allermeisten bisherigen Anwendungen der TDDFT Methode ein ALDA-Kernel verwendet wird, welcher, wie oben bereits angesprochen, eine vernünftige Näherung bei niedrigen Frequenzen liefert und wesentlich effizienter ist, als z.B. nichtlokale Näherungen des XC-Kernels wie der TDOEP-Austauschkern oder der TDOEP-SIC-Kern [176]. Es wird allgemein angenommen, daß die adiabatische Näherung die am wenigsten fehlerbehaftete Näherung für den XC-Kern ist [173], wiewohl Fälle existieren, bei denen bekannt ist, daß dort die adiabatische Näherung zusammenbricht [191]. Daher gibt es Bestrebungen, die Frequenzabhängigkeit explizit zu berücksichtigen [192, 193]. Hierbei ist anzumerken, daß die Aufnahme der vollen Frequenzabhängigkeit in den LDA XC-Kern verschiedene exakte Bedingungen für den XC-Kern verletzt [167] (im Gegensatz zu ALDA), so daß die Erweiterung nicht einfach zu bewerkstelligen ist.

Kapitel 4

Die quantenchemische Beschreibung von intermolekularen Wechselwirkungen

In Kapitel 2 wurde beschrieben, wie man mit Hilfe verschiedener quantenchemischer Verfahren die Grundzustände von Atomen und Molekülen berechnen kann. Ein besonderes Gewicht hat dabei der Aspekt der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation gespielt. In diesem Kapitel soll nun erläutert werden, wie man ausgehend von diesen grundlegenden Näherungsverfahren die Wechselwirkung zwischen verschiedenen (geschlossenschaligen) Molekülen beschreibt. Hierbei wird es wiederum darum gehen, Ansätze zu präsentieren, die die Korrelationseffekte berücksichtigen. Daß dieses für die Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen essentiell ist (sicherlich noch mehr als im Falle der chemischen Bindung), zeigt sich daran, daß etwa im Falle von Edelgasdimeren die Vernachlässigung dieser Effekte dazu führt, daß entgegen den experimentellen Erkenntnissen keine attraktive Wechselwirkung erhalten wird. Da intermolekulare Wechselwirkungsenergien im Verhältnis zur chemischen Bindung recht klein sind, wird man ferner auch quantitativ recht schlechte Resultate erhalten, wenn man die Korrelationseffekte, die von der gleichen Größenordnung sein können, nicht berücksichtigt. Für im folgenden nicht beleuchtete Aspekte seien das Buch von Anthony Stone [143], der Artikel von Thakkar [194] oder der mehr methodenorientierte Review von Chalasinski *et al.* [195] hilfreiche Quellen.

4.1 Supermolekül Ansatz

Das weitaus am häufigsten benutzte quantenchemische Verfahren zur Bestimmung der Wechselwirkung zwischen Molekülen ist der Supermolekül-Ansatz. Hierbei wird einfach die Differenz aller Wechselwirkungen in dem Supermolekül AB zu allen Wechselwirkungen in den beiden Monomeren A und B gebildet:

$$E_{inter} = \Delta E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (4.1)$$

so daß die Wechselwirkungen zwischen A und B übrig bleiben. Der große Vorteil dieses einfachen Verfahrens liegt darin, daß es mit nahezu jedem gängigen Quantenchemieprogramm anwendbar ist. Allerdings müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein, um bestimmte systematische Fehlerquellen auszuschließen:

- die drei einzelnen Energieberechnungen für das Dimer AB und die beiden Monomere A und B sollten mit der gleichen quantenchemischen Methode erfolgen
- die verwendete Methode zur Berechnung der einzelnen Energien sollte größenkonsistent oder zumindest näherungsweise größenkonsistent sein
- man sollte möglichst hohe Konvergenzschwellen (für die Energie, Quadratsumme der Dichtematrixdiagonalen, ...) wählen, insbesondere dann, wenn man sehr schwache Wechselwirkungen untersucht (meist werden dabei sehr große Energiewerte miteinander zu einer sehr kleinen Wechselwirkungsenergie umgerechnet, z.B. $\text{Ar}_2(7 \text{ bohr})$: $-1054.1505341778 - 2 \cdot (-527.0750875652) = -0.0003590473 [H]$)
- man muß den Basissatz Superpositionsfehler (BSSE) beheben (siehe Lit.[143]). Das am häufigsten angewendete Verfahren ist die *Counterpoise*-Korrektur nach Boys und Bernardi [196]. Hierbei wird der BSSE durch die Benutzung des vollen Dimerbasissatzes auch für die einzelnen Monomere minimiert:

$$\Delta E_{AB}^{cp} = E_{AB}(AB) - E_A(AB) - E_B(AB)$$

Die am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Bestimmung der Wechselwirkungsenergie mit der Supermolekül Methode sind CCSD(T) im Falle von kleineren Systemen und MP2 bei größeren Systemen. Es hat sich gezeigt, daß in vielen Fällen die CCSD(T) Methode meist mit nur geringer Abweichung experimentelle Minimumsgeometrien und Dissoziationsenergien zu reproduzieren vermag (siehe z.B. Lit.[197]) und nur in ganz wenigen Fällen, wie z.B. dem CO-Dimer, müssen noch höhere Korrelationseffekte berücksichtigt werden, als durch die CCSD(T) Methode erfaßt werden [198]. Die Kehrseite bei der Benutzung dieser Methoden ist allerdings, daß sehr große Basissätze notwendig sind, um etwa semiempirische, auf experimentellen Daten basierende Potentialenergiekurven wiedergeben zu können, und dies unabhängig von der Wahl der Korrelationsmethode [199]. Es ist in der Regel in der Tat besser, einen größeren Basissatz zu benutzen und dafür eine etwas schlechtere Methode, da die Abhängigkeit der Wechselwirkungseffekte von der Dimension der Basis sehr viel größer ist. Um den Basissatzfehler zu minimieren, benutzt man dabei häufig Basissatzextrapolationsverfahren [200]. Die entsprechend gefitteten Potentialenergieflächen werden daraufhin häufig noch nachgebessert, um die Fehler der zugrunde liegenden Methode auszumerzen [201, 202].

Die Benutzung höher korrelierter Methoden auch für größere Dimere (>10 Atome) ist durch neuere Entwicklungen möglich geworden, namentlich den *linear scaling* Verfahren [203, 204] und den lokalen Korrelationsmethoden [205, 206, 207, 208, 209]. Bei den *linear scaling* Verfahren

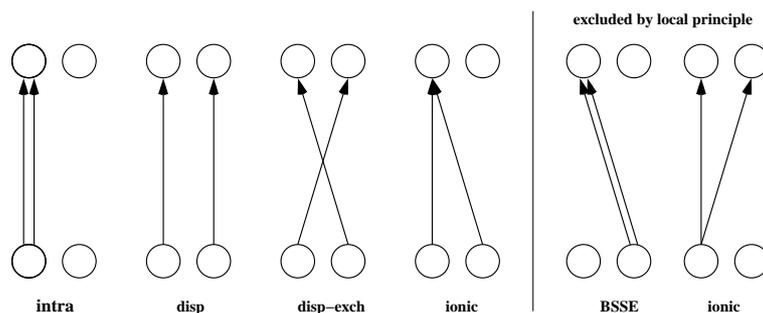


Abbildung 4.1: Schematische Repräsentation von verschiedenen Doppelanregungsklassen von lokalen Korrelationsmethoden. Die unteren und oberen Kreise entsprechen jeweils den beiden Monomeren im Grund- bzw. angeregten Zustand und die Pfeile symbolisieren die entsprechende Anregung

werden die entsprechenden Gleichungen in die Atomorbitalbasis transformiert. Zwar erhöht sich damit der Aufwand erheblich gegenüber den Verfahren, die Integraltransformationen benutzen, allerdings kann man etwa durch Ausnutzen der Schwartzschen Ungleichung von vorneherein das Berechnen bestimmter Integrale vermeiden und damit insgesamt die Anzahl der auftretenden Tensorprodukte erheblich verringern [210] (sogenannte *Prescreening* Verfahren). Dies geht meist einher mit direkten Algorithmen, d.h. die Integrale werden nicht auf Platte abgespeichert sondern werden immer wieder neu berechnet [211]. Dieses ist unerlässlich, wenn man wirklich große Systeme rechnen will (ein Beispiel: um eine konventionelle Rechnung mit 1000 Basisfunktionen durchzustehen benötigt man einen Plattenplatzbedarf von etwa 2×933 GByte, etwa so viel, wie heute die größten Festplatten an Kapazität aufbringen). Ein weiterer entscheidender Schritt zur Reduktion des Skalierungsverhaltens mit der Größe des Systems wird bei den lokalen Korrelationsmethoden gemacht. Bei diesen werden die Orbitale, welche den besetzten und virtuellen Raum aufspannen, lokalisiert, so daß anschließend die Wellenfunktion in der Art und Weise beschränkt werden kann, daß nur Anregungen in einer bestimmten (definierten) lokalen Domäne berücksichtigt werden. Da je nach Wahl der Schwellen solche Anregungen in größeren Systemen sehr zahlreich werden können, kann der rechenintensive Prozeß der Amplitudenberechnung, z.B. in Coupled-Cluster Rechnungen, erheblich verringert werden. Vergleiche mit jeweils konventionellen Rechnungen zeigen, daß in der Tat Anregungen in weit entfernte Regionen kaum einen Beitrag leisten [207]. Schütz *et al.* haben gezeigt, daß man mit Hilfe von lokalen Korrelationsmethoden auch intermolekulare Wechselwirkungen analysieren kann [207]. Hierbei werden die einzelnen Anregungsklassen gemäß der schematischen Abbildung 4.1 einzelnen Wechselwirkungsbeiträgen zugeordnet. Interessant ist hier insbesondere, daß automatisch der BSSE vermindert wird, da die entsprechenden Anregungen, welche diesen hervorrufen, ausgeschlossen werden. Ein Nachteil der lokalen Verfahren ist, daß man keine räumliche Punktgruppensymmetrie benutzen kann und daß die Dimensionen der jeweiligen lokalen Domänen selbst zu wählen ist (es handelt sich also nicht um eine *Black-Box* Methode). Es ist anzunehmen, daß in bestimmten Fällen die Wahl der Schwellen recht große Auswirkungen auf die Aufteilung

in die verschiedenen Anregungsklassen haben wird. Auch haben Schütz *et al.* gefunden, daß nach Counterpoise-Korrektur LMP2 die MP2 Wechselwirkungsenergie des Wasser Dimers um 10-15% unterschätzt, was sie auf das Fehlen bestimmter ionischer Anregungen zurückführen [207]. Kritische Fälle für lokale Korrelationsmethoden sind Systeme mit stark delokalisierten Elektronen, wie z.B. konjugierten Polyene oder aromatische Systeme.

Es stellt sich nun die Frage, inwieweit man akkurate intermolekulare Wechselwirkungsenergien mit der KS-DFT Methode bestimmen kann. Der große (technische) Vorteil gegenüber den korrelierten ab initio Verfahren wäre, daß KS-DFT weitaus weniger basisatzabhängig ist, da im ersteren Fall nur die Dichte und nicht die sehr viel kompliziertere Wellenfunktion durch den Basissatz repräsentiert werden muß. Um der Frage auf den Grund zu gehen, ist es unerläßlich, zwischen exaktem KS und den derzeitigen gängigen Näherungen für das XC-Funktional zu unterscheiden. Aufgrund der Hohenberg-Kohn Theoreme steht fest, daß bei Kenntnis des exakten XC-Funktional die DFT Methode das Potential hat, die exakte elektronische Energie und damit auch intermolekulare Wechselwirkungsenergie gemäß Gl.4.1 zu liefern. Leider gibt es in den gegenwärtigen Implementierungen von DFT (LDA, GGA, . . .) ein fundamentales Problem, welches auf der lokalen Abhängigkeit der Austauschkorrelationsenergiedichte von der Elektronendichte beruht ($\epsilon_{xc}^{\text{GGA}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$), d.h. $\epsilon_{xc}^{\text{GGA}}$ an einer Stelle \mathbf{r} im Raum ist eine analytische Funktion der Elektronendichte (und entsprechenden Ableitungen) an der gleichen Stelle \mathbf{r} . Dieses führt dazu daß man mit solchen Methoden nicht in der Lage ist, solch nichtlokale Effekte wie die langreichweitige Dispersionswechselwirkung, welche mit C_6/r^6 abfällt, zu beschreiben. Betrachten wir hierzu folgendes Beispiel [212]:

Gegeben seien zwei sphärisch symmetrische und neutrale Subsysteme mit nicht überlappenden Elektronendichten ρ_1 und ρ_2 :

$$\rho_1(\mathbf{r})\rho_2(\mathbf{r}) = 0$$

Die allgemeine Form des GGA-Funktional kann geschrieben werden als:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

Für das Gesamtsystem aus zwei nicht überlappenden Komponenten $\rho = \rho_1 + \rho_2$ ist damit die XC-Energie additiv, d.h.:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_1 + \rho_2] = E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_1] + E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_2]$$

und dies führt zu

$$\frac{\delta E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_1 + \rho_2]}{\delta\rho_1} = \frac{\delta E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_1]}{\delta\rho_1}$$

Damit ist weder das GGA XC-Potential, welches die Elektronendichte eines Subsystems bestimmt, noch die GGA XC-Energie abhängig von der Präsenz der Elektronendichte des anderen Subsystems. Da nun die Dispersionswechselwirkung nicht von der Überlappung zweier Monomerdichten abhängt, d.h. auch

bei völlig voneinander getrennten Subsystemen auftaucht, ist zu schließen, daß GGAs nicht zur Beschreibung von langreichweitigen intermolekularen Wechselwirkungen geeignet sind.

Trotz dieser Unzulänglichkeiten von GGAs in der Beschreibung von van der Waals Wechselwirkungen wird diese Thematik unter Quantenchemikern heutzutage durchaus kontrovers gesehen (siehe Lit.[213] und Referenzen hierin). Zwar gibt es Publikationen, die eindeutig belegen, daß im Falle von Edelgasdimeren mit einigen Funktionalen überhaupt keine attraktive Wechselwirkung beschrieben wird [214], jedoch wird von anderen Seiten demonstriert, daß genau dieses mit einer bestimmten Klasse von anderen Funktionalen möglich ist [215, 216]. Wie die Wahl des Funktionals die Form der Wechselwirkungskurve für das Argon Dimer beeinflußt, demonstriert das Diagramm in Abb.4.2. Man sieht deutlich, daß nicht nur einige prominente Vertreter, namentlich BLYP und B3LYP, attraktive Kurven wiedergeben, sondern daß auf der anderen Seite LDA die Wechselwirkung stark übertreibt. Die Tatsache, daß einige Funktionale überhaupt eine attraktive Kurve liefern, wird begründet durch das Vorhandensein von Überlappungseffekten, welche exponentiell mit dem Abstand der Monomere abfallen [213, 190].

Ein anderes prinzipielles Problem (wenn man von dem oben geschilderten einmal absieht) von GGAs ist, daß sie meist Parameter enthalten, die mit Hilfe von atomaren Korrelationsenergien bestimmt wurden. Es ist fraglich, ob die Referenzwerte in einer Genauigkeit vorliegen, wie es für die Berechnung von Dispersionswechselwirkungen notwendig ist. Eine weitere Fehlerquelle ist verborgen in der numerischen Integration, die in den meisten Programmen zur Berechnung der XC-Potential Matrixelemente und der XC-Energie durchgeführt wird. Die Fehler, die durch die Benutzung eines zu groben Integrationsgitters hervorgerufen werden, können durchaus von der gleichen Größenordnung sein wie die Wechselwirkungsenergie selbst.

Wenngleich KS-DFT recht gute Resultate bei der Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen ionischen Systemen liefert [217], ist es klar, daß in Fällen, wo die Dispersion ein wichtiger Beitrag der Gesamtwechselwirkung ist, die gängigen KS Verfahren nicht benutzt werden sollten. Ein Weg, um das grundlegende Problem des Fehlens von Dispersionseffekten zu beheben, ist die Entwicklung von neuen nichtlokalen Funktionalen (in dem Sinn, daß das entsprechende XC-Potential eine nichtlokale Abhängigkeit von der Dichte hat) [218, 219, 220]. Der Nachteil hierbei ist jedoch, daß der rechnerische Aufwand gegenüber den gewöhnlichen Verfahren erhöht wird. Darum gibt es heute einige Arbeitsgruppen, die die Dispersion über eine gedämpfte Multipolentwicklung getrennt behandeln [221, 222, 223]:

$$E_{disp} = -f_6(r) \frac{C_6}{r^6} - f_8(r) \frac{C_8}{r^8} - \dots \quad (4.2)$$

Hierbei gilt es jedoch, eine geeignete Form für die Dämpfungsfunktionen f zu finden (es besteht z.B. die Gefahr der Doppelzählung von kurzreichweitigen Korrelationseffekten), und die Parameter derselben werden von Funktional zu Funktional verschieden angepaßt (die Dispersionskoeffizienten C können dagegen leicht aus TDDFT Rechnungen erhalten werden). Trotz der hohen Effizienz dieses Verfahrens ist es also recht empirisch und damit nicht potentiell exakt

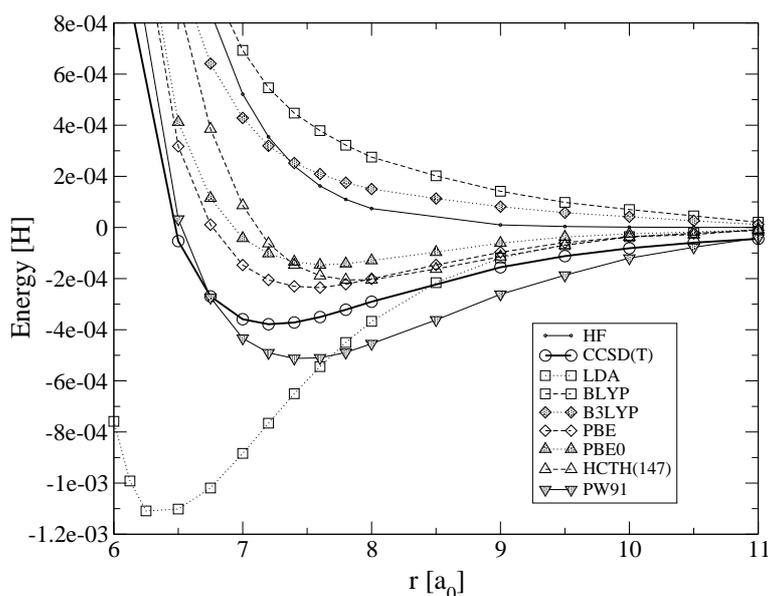


Abbildung 4.2: Potentialenergiekurve von Ar_2 (Counterpoise korrigiert/aug-cc-pVQZ Basis)

(d.h. es läßt sich nicht in der Weise ausbauen, daß man unter bestimmten Voraussetzungen die exakte Dispersionswechselwirkung im ganzen Abstandsbereich erhält). Darüber hinaus gibt es noch andere Verfahren die über die bisher besprochenen konventionellen Ansätze hinausgehen (siehe z.B. Lit.[212]).

Ein insgesamt großer Nachteil der Supermolekül Methode (sieht man einmal von den Möglichkeiten bei den lokalen Korrelationsmethoden ab) ist die Tatsache, daß eine Aufteilung der berechneten Gesamtwechselwirkung in einzelne Beiträge nicht möglich ist, d.h. man kann nicht analysieren, welche (physikalischen) Effekte bei der Wechselwirkung eine Rolle spielen. Letzteres ist jedoch insbesondere für die Entwicklung von theoretischen Kraftfeldern wichtig, mit deren Hilfe man z.B. größere Systeme simulieren kann. Ein völlig anderes Verfahren zur Berechnung der intermolekularen Wechselwirkung, in welchem die Aufspaltung in einzelne Beiträge sozusagen auf natürlichem Wege erfolgt, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

4.2 Intermolekulare Symmetrie-Adaptierte Störungstheorie (SAPT)

4.2.1 Intermolekulare Störentwicklung

Die intermolekulare Störungstheorie ist ein Verfahren, mit deren Hilfe man Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Monomeren A und B direkt berechnen kann. Hierzu betrachten wir zwei Atome oder Moleküle A und B als jeweilige Untersysteme des Gesamtkomplexes AB . Wenn die Wechselwirkung zwischen diesen vollständig vernachlässigt wird, so kann der Hamiltonoperator, die Wellenfunktion und die Energie des Systems durch die Hamiltonoperatoren,

Wellenfunktionen und Energien der ungestörten Untersysteme beschrieben werden:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}^A + \hat{H}^B \quad (4.3)$$

$$\Phi_0 = \Phi^A \Phi^B \quad (4.4)$$

$$E_0 = E^A + E^B \quad (4.5)$$

Die Wechselwirkung zwischen A und B wird eingeschaltet, indem man zu \hat{H}_0 die Summe aller Coulomb Wechselwirkungen der Teilchen von System A auf der einen Seite mit allen Teilchen von B auf der anderen Seite hinzuaddiert. Bezeichnet man das intermolekulare Wechselwirkungspotential als \hat{V} , so kann die Schrödingergleichung für das wechselwirkende System AB wie folgt geschrieben werden:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi = (E_0 + E_{int})\Psi \quad (4.6)$$

wobei Ψ die Wellenfunktion des Supermoleküls AB und E_{int} die Wechselwirkungsenergie ist. Einen solchen Störansatz aufzustellen liegt nahe, da die Wechselwirkung bei großen intermolekularen Abständen mit einer inversen Potenz des Abstandes zwischen A und B abfällt und insgesamt nur eine kleine Korrektur zu E_0 darstellt. Auf der anderen Seite kann man \hat{V} jedoch nicht als eine geringe Störung von \hat{H}_0 auffassen, da die hervorgerufene Änderung in der Wellenfunktion immer sehr groß sein wird, unabhängig wie groß der Abstand beider Monomere ist (siehe unten). Um eine geeignete Störentwicklung zu erhalten benutzt man die intermediäre Normierung $\langle \Phi_0 | \Psi \rangle = 1$ und ersetzt Gl.4.6 durch das folgende Gleichungssystem für E_{int} und Ψ [224, 225, 226]:

$$E_{int} = \langle \Phi_0 | \hat{V} \Psi \rangle \quad (4.7)$$

$$\Psi = \Phi_0 + \hat{R}_0 [\langle \Phi_0 | \hat{V} \Psi \rangle - \hat{V}] \Psi \quad (4.8)$$

wobei \hat{R}_0 die reduzierte Grundzustands-Resolvente von \hat{H}_0 ist:

$$\hat{R}_0 = \sum_{k \neq 0} \frac{|\Psi_k\rangle \langle \Psi_k|}{E_k - E_0} \quad (4.9)$$

Diese Gleichungen können durch einen iterativen Prozess der folgenden allgemeinen Form gelöst werden [225]:

$$E_n = \langle \Phi_0 | \hat{V} \mathcal{G} \Psi_{n-1} \rangle \quad (4.10)$$

$$\Psi_n = \Phi_0 + \hat{R}_0 [\langle \Phi_0 | \hat{V} \mathcal{G}' \Psi_{n-1} \rangle - \hat{V}] \mathcal{F} \Psi_{n-1} \quad (4.11)$$

Die Operatoren \mathcal{F} , \mathcal{G} und \mathcal{G}' sind hier eingeführt worden, um die Kovergenz des iterativen Prozesses zu beschleunigen, indem in jedem Iterationsschritt die geeignete Symmetrie der Wellenfunktion erzwungen wird. Es gilt offensichtlich:

$$\mathcal{G}\Psi = \mathcal{G}'\Psi = \mathcal{F}\Psi = \Psi \quad (4.12)$$

Die einfachste Entwicklung der Gleichungen 4.10 und 4.11 ergibt sich, wenn man überhaupt keine Antisymmetrie erzwingt, d.h. $\mathcal{F} = \mathcal{G} = \mathcal{G}' = 1$ und $\Psi_0 = \Phi_0$. Nach n -ter Iteration und Entwicklung in Potenzen von \hat{V} erhält man einen Energieausdruck, welcher der Summe der ersten n Korrekturen der Rayleigh-Schrödinger (RS) Störtheorie entspricht und zusätzlich noch Terme höherer Ordnung in n enthält. Die Wahl $\Psi_0 = \Phi_0$ ist jedoch eine sehr schlechte Wahl, da die exakte Wellenfunktion Ψ sehr verschieden von Φ_0 ist. Ein einfaches Beispiel, um dieses zu verdeutlichen, ist das H_2^+ -Molekülion. Ist bei diesem der Kernabstand groß, so wird die exakte Wellenfunktion durch die Summe $\Psi \sim 1s^A + 1s^B$ beschrieben. Die Wellenfunktion $\Phi_0 = 1s^A$ ist also eine sehr schlechte Näherung für die exakte Wellenfunktion und die Störung $V = 1/r - 1/r^B$ modifiziert die Wellenfunktion so stark, daß sie nicht als eine geringe Störung betrachtet werden kann. Es treten dabei zwei Effekte auf: zum einen polarisiert der äußere Bereich des Potentials V die Elektronenwolke am Kern A . Dieser Effekt ist jedoch relativ schwach und verschwindet bei großen Abständen mit $1/r^2$. Zum anderen verursacht der stark negative Teil von V am Kern B ein Tunneln des Elektrons von A nach B . Die Polarisationsreihe kann dieses Tunneln bei H_2^+ und H_2 zwar wiedergeben, aber nur in sehr großen Ordnungen, da alle Polarisationswellenfunktionen am Kern A lokalisiert sind und exponentiell mit dem Abstand r^A abfallen. Der Beweis, daß die Polarisationsreihe jedoch in jedem Fall divergieren muß, wenn eins der beiden Monomere mehr als zwei Elektronen hat, wurde von Kutzelnigg erbracht [227].

Im allgemeinen läßt sich das Problem zurückführen auf ein Symmetrieproblem in der Wellenfunktion. Während die exakte Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier *beliebiger* Elektronen ist, ist Φ_0 nur antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung von Elektronen desselben Monomers (A oder B). Es existieren zwei Verfahren, um diesem Problem zu begegnen:

- Symmetrische Störungstheorie: man finde ein alternatives \hat{H}_0 und \hat{V} . Das Problem hierbei ist, daß es kein hermitesches \hat{H}_0 gibt, das die antisymmetrisierten Produktwellenfunktionen als Eigenfunktionen hat, da letztere nicht orthogonal zueinander sind (siehe Lit. [143, 228])
- Symmetrieadaptierte Störungstheorie: bleibe bei $\hat{H}_0 = \hat{H}^A + \hat{H}^B$ und erzwingt die geeignete Permutationssymmetrie in jeder Ordnung durch die Einführung von Projektionsoperatoren in die Störgleichungen

Das letzte Rezept ist bereits in den Gl.4.10 und 4.11 vorweg genommen worden. Je nach Wahl der Operatoren \mathcal{F} , \mathcal{G} und \mathcal{G}' existieren verschiedene Varianten zur Symmetrieeerzwingung. Sie sind entsprechend der Stärke der Symmetrieeerzwingung in Tabelle 4.1 angegeben. Zu den schwachen Symmetrieeerzwingungsmaßnahmen zählen das Symmetrisierte Rayleigh-Schrödinger (SRS) Verfahren sowie das Murrell-Shaw-Musher-Amos (MSMA) Verfahren [229, 230], da in beiden Fällen die Symmetrisierer nur in den Energieausdrücken benutzt werden und nicht zur Symmetrieanpassung der Wellenfunktion. Die eckigen Klammern in Tabelle 4.1 geben an, daß

Tabelle 4.1: Symmetriererzwingung in verschiedenen Austausch-Störungstheorien

Formalismus ^a	ψ_0	\mathcal{F}	$\mathcal{G}(\mathcal{G}')$
RS	Φ_0	1	1
SRS	Φ_0	1	$\mathcal{A}^b(1)$
MSMA	$\Phi_0 [\mathcal{A}\Phi_0]$	1	$\mathcal{A}[1]$
JK	$\mathcal{A}\Phi_0$	\hat{A}	1
EL-HAV	$\mathcal{A}\Phi_0$	\hat{A}	\mathcal{A}

^asiehe Text zur Erläuterung der Abkürzungen

^b $\mathcal{A}\Psi = \hat{A}\Psi / \langle \Phi_0 | \hat{A}\Psi \rangle$ (normierter Antisymmetrisierungs-Operator)

es zwei alternative Prozeduren für das MSMA Verfahren gibt: zum einen kann man $\mathcal{G} = \mathcal{G}' = \mathcal{A}$ setzen und zum anderen läßt sich die gleiche Entwicklung auch erhalten, wenn man die Antisymmetrie für die Startwellenfunktion erzwingt, d.h. $\Psi_0 = \mathcal{A}\Phi_0$. Letzteres zeigt den Vorteil gegenüber der RS Entwicklung, da die Funktion $\mathcal{A}\Phi_0$ für große intermolekulare Abstände asymptotisch korrekt ist. Man kann nun zeigen, daß die Energieausdrücke von MSMA und SRS bis zur zweiten Ordnung identisch sind. In bestimmten Fällen, wie z.B. bei den ungeraden Zuständen von H_2^+ und H_2 , zeigt sich, daß die MSMA Reihe divergiert, während die SRS Reihe konvergiert [225]. Eine starke Symmetriererzwingung bewirken das Jeziorski-Kolos (JK) Verfahren [224, 225], das Eisenschitz-London Hirschfelder-van der Avoird (EL-HAV) [231, 232, 233] Verfahren, sowie das wohl von allen am anspruchsvollste Hirschfelder-Silbey (HS) Verfahren [234, 232]. Bei allen diesen zuletzt genannten Verfahren wurde bis vor kurzem davon ausgegangen, daß sie allgemein eine wesentlich bessere Konvergenz insbesondere bei kleineren Abständen besitzen als die schwachen Symmetriererzwingungs-Verfahren, jedoch wurde dies numerisch nur für Zweielektronen-Monomere belegt [225]. Adams hat aufgezeigt, daß dieser Befund nicht repräsentativ für das Konvergenzverhalten von größeren Systemen ist [235]. Ein großes Problem des SRS und HS Verfahrens ist die Tatsache, daß bei Wechselwirkungen zwischen größeren Monomeren (>2 Elektronen) der physikalische Grundzustand des Dimers in einem Pauli-verbotenen Kontinuumszustand [236] liegt. Adams hat demonstriert, daß dies zu einer divergenten Störentwicklung führen muß [235]. Eine numerische Untersuchung hierzu wurde für das LiH Molekül von Patkowski *et al.* durchgeführt [237]. Ein Vergleich der SRS und HS Entwicklungen mit dem FCI Resultat zeigt, daß beide Verfahren, insbesondere bei kleinerem Abstand, bei einer höheren Ordnung ($\approx 30-40$) anfangen zu divergieren, daß aber auf der anderen Seite bis zu dieser Ordnung in beiden Fällen eine moderate Annäherung an den FCI Wert erfolgt. Es gibt andere SAPT Verfahren, namentlich eine Variante des Amos-Musher Verfahrens (MA) [238, 239] oder das EL-HAV Verfahren, welche nicht von dem Problem des Pauli-verbotenen Kontinuums betroffen sind, jedoch haben frühe Untersuchungen für H_2 und H_2^+ gezeigt, daß beide Entwicklungen in zweiter Ordnung nicht die wichtigen Induktions- und Dispersionskomponenten wiedergeben und damit in dieser Ordnung auch nicht die richtige r -

Asymptotik besitzen. Einzig die JK Entwicklung (oder auch die Varianten JK-1 und JK-2, in welchen die Startwellenfunktion so modifiziert wird, daß bestimmte Terme in dritter Ordnung das korrekte Asymptotik-Verhalten besitzen [240]) besitzt aufgrund der Tatsache, daß die Antisymmetrisierungs-Operatoren nicht in den Energieausdruck eingehen, die richtige Asymptotik für die $1/r$ -Entwicklung. Darüber hinaus haben numerische Untersuchungen für das LiH gezeigt, daß die JK Methode für alle Zustände des Moleküls konvergiert [240]. Es läßt sich leicht zeigen, daß die JK Methode und die SRS Methode identisch bis zur zweiten Ordnung sind. Neuere Varianten von SAPT, welche einige der angesprochenen Probleme beheben, sind kürzlich von Adams [241] und Patkowski *et al.* [242] entwickelt worden. Dies zeigt, daß dieses Gebiet nach wie vor weiterer theoretischer Anstrengungen bedarf.

Für Systeme mit mehr als vier Elektronen wurden die Methoden mit starker Symmetrieerzwingung bisher noch nicht getestet, da der Aufwand für die Symmetrieanpassung der Wellenfunktion mit der Elektronenzahl immens steigt. Aus diesem Grunde hat sich zur Untersuchung von größeren Systemen die SRS Methode durchgesetzt, wobei die Entwicklung in der Regel nach der zweiten Ordnung abgebrochen wird. Dieses ist auch die Näherung die im folgenden noch näher erläutert werden soll. Gemäß der Konvention aus der Literatur soll sie durch das Akronym SAPT angegeben werden. Auf ausführliche Herleitungen der Spinorbitalformeln wird hier verzichtet, da dies Gegenstand von mehreren Veröffentlichungen ist [243, 244, 245, 246, 247, 248].

4.2.2 Polarisationsreihe

Die Polarisationsreihe läßt sich unmittelbar aus einer Störentwicklung von Gl.4.6 ableiten und sie liefert die Wechselwirkungsenergie zwischen den Monomeren bei großen intermolekularen Abständen. Bei kleineren intermolekularen Abständen müssen auch Elektronenaustauscheffekte berücksichtigt werden (siehe nächster Abschnitt). Schaltet man die intermolekulare Störung mit einem Störparameter λ ein, so kann man die Wellenfunktion und die Wechselwirkungsenergie als eine Potenzreihe von λ entwickeln:

$$\Psi(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Phi_{pol}^{(n)} \quad (4.13)$$

$$E_{int}(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n E_{pol}^{(n)} \quad (4.14)$$

mit $\Phi_{pol}^{(n)}$ der Polarisationswellenfunktion und $E_{pol}^{(n)}$ der Polarisationsenergie n -ter Ordnung. Mit Hilfe von Gl.4.7 folgt unmittelbar:

$$E_{pol}^{(n)} = \langle \Phi_0 | \hat{V} \Phi_{pol}^{(n-1)} \rangle \quad (4.15)$$

und die Polarisationswellenfunktionen gewinnt man aus der folgenden Rekursionsbeziehung:

$$\Phi_{pol}^{(n)} = -\hat{R}_0 \hat{V} \Phi_{pol}^{(n-1)} + \sum_{k=1}^{n-1} E_{pol}^{(k)} \hat{R}_0 \Phi_{pol}^{(n-k)} \quad (4.16)$$

mit $\Phi_{pol}^{(0)} = \Phi_0 = \Phi^A \Phi^B$. Die Polarisationsenergien bis zur zweiten Ordnung haben eine einfache, teilweise klassische, physikalische Interpretation. Darüber hinaus sind Beziehungen zu den Monomereigenschaften herstellbar, wodurch man sie mit Hilfe einfacher Modelle abschätzen kann.

Elektrostatische Wechselwirkung

Die Polarisationsenergie erster Ordnung ist gegeben durch:

$$E_{pol}^{(1)} = \langle \Phi^A \Phi^B | \hat{V} | \Phi^A \Phi^B \rangle \quad (4.17)$$

und dies läßt sich umformen zu [249]:

$$E_{pol}^{(1)} = \int \int \rho_A^{tot}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_B^{tot}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.18)$$

wobei ρ^{tot} der gesamten elektrischen Ladungsverteilung des jeweiligen Monomers entspricht. Gl.4.18 zeigt, daß es sich um nichts anderes handelt, als um die Coulomb Wechselwirkung der Ladungswolken beider Monomere. Darum wird $E_{pol}^{(1)}$ auch als elektrostatische Wechselwirkung bezeichnet. Diese beinhaltet hier allerdings nicht nur die klassischen langreichweitigen Multipol-Multipol Wechselwirkungen zwischen den Monomeren, sondern auch kurzreichweitige Penetrationseffekte, die durch die Durchdringung der Ladungswolken entstehen, und ebenfalls einen wichtigen attraktiven Beitrag liefern.

In praktischen quantenchemischen Rechnungen werden nun Näherungen für die Dichten ρ^{tot} eingeführt, um die elektrostatische Wechselwirkung zu beschreiben. Im Rahmen der Vielteilchen-SAPT (MB-SAPT) benutzt man standardmäßig eine *intramolekulare* Møller-Plesset Störentwicklung der Wellenfunktion bzw. Dichte um die intramolekularen Korrelationseffekte zu erfassen [244]. Diese doppelte Störungstheorie basiert auf der folgenden Aufspaltung des Dimer-Hamiltonian-Operators:

$$(\hat{F} + \zeta V + \lambda_A \hat{W}^A + \lambda_B \hat{W}^B) \Psi = E \Psi \quad (4.19)$$

wobei $\hat{F} = \hat{F}^A + \hat{F}^B$ die Summe der Fock Operatoren der beiden ungestörten Monomere A und B ist und \hat{W}^A bzw. \hat{W}^B sind die intramolekularen Fluktuationspotentiale von A und B. Die entsprechende ungestörte Wellenfunktion Ψ_0 ist dann nichts weiter als das Produkt der Hartree-Fock Wellenfunktionen von Monomer A und B. Mit diesem Ansatz kann man nun allgemein die Polarisationsenergien k -ter Ordnung wie folgt entwickeln:

$$E_{pol}^{(k)} = \sum_{ij} E_{pol}^{(kij)} \quad (4.20)$$

wobei die Indizes i und j die jeweilige *intra*-molekulare Störordnung angeben. Eine gebräuchliche Abkürzung ist die folgende Notation:

$$E^{(kl)} = \sum_{i=0}^l E^{(k,l-i)} \quad (4.21)$$

wobei der intramolekulare Korrelationseffekt von l -ter Ordnung des gesamten Korrelationsoperators $\hat{W} = \hat{W}^A + \hat{W}^B$ ist. Die auf Gl.4.19 basierende Störentwicklung ist in der Literatur unter der Bezeichnung Vielteilchen-SAPT oder MB-SAPT bekannt [250, 248]. Die elektrostatische Wechselwirkung wird nun explizit berechnet als:

$$E_{pol}^{(1)} = E_{pol}^{(10)} + E_{pol}^{(12)} + E_{pol}^{(13)} + \dots \quad (4.22)$$

wobei $E_{pol}^{(10)}$ der unkorrelierte HF-Beitrag ist, $E_{pol}^{(12)}$ die Coulomb Wechselwirkung zweiter Ordnung, und so weiter. Zu beachten ist hierbei, daß der Term $E_{pol}^{(11)}$ aufgrund von Brillouins Theorem verschwindet. In der Praxis bricht man meist die obere Entwicklung nach der zweiten oder dritten Ordnung ab.

Der Ausdruck für die elektrostatische Wechselwirkung nullter Ordnung, d.h. auf Hartree-Fock Niveau, in Spinorbitalform läßt sich sehr einfach angeben, wenn man die folgende Form für ein generalisiertes Zweieletronenintegral verwendet:

$$\tilde{v}_{ij}^{kl} = v_{ij}^{kl} + (v_A)_j^l S_i^k / N_A + (v_B)_i^k S_j^l / N_B + S_i^k S_j^l v_{nuc} / (N_A N_B) \quad (4.23)$$

mit $v_{ij}^{kl} = \langle ij|kl \rangle$, $S_i^j = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$, v_A und v_B sind die elektrostatischen (Kern-Elektron) Potentiale von Monomer A und Monomer B , v_{nuc} entspricht der Summe aller Kern-Kern Wechselwirkungen zwischen beiden Monomeren und N_A und N_B sind die Anzahl der Elektronen von A und B . Die Coulomb Wechselwirkung zwischen beiden Monomeren ist damit gegeben durch [244, 251]:

$$E_{pol}^{(10)} = 4\tilde{v}_{ab}^{ab} \quad (4.24)$$

wobei der Index a einem besetzten Orbital von Monomer A entspricht und b einem besetzten Orbital von Monomer B . Um die (expliziten) Integraltransformationen zu umgehen benutzt man einen Dichtematrixformalismus. Dazu drückt man die AO-Coulombmatrix mit Hilfe der Dichtematrix von Monomer A (oder B) aus (jetzt alles Spin-integriert, Chemiker Notation):

$$J_{\mu\nu}^A = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\mu\nu}^A(\mu\nu|\sigma\lambda) \quad (4.25)$$

wobei:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{N/2} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (4.26)$$

Damit läßt sich $E_{pol}^{(10)}$ wie folgt schreiben:

$$E_{pol}^{(10)} = \text{Sp}(\mathbf{P}^A \mathbf{V}^B + \mathbf{P}^B \mathbf{V}^A + 2\mathbf{P}^B \mathbf{J}^A) + E_{nuc} \quad (4.27)$$

wobei \mathbf{V}^A und \mathbf{V}^B die elektrostatischen Potentiale in AO-Darstellung sind und E_{nuc} entspricht der internuklearen Kern-Kern Repulsion. Der Vorteil dieser Darstellung für die elektrostatische Wechselwirkung gegenüber Gl.4.24 ist, daß er allgemeingültig ist, d.h. er läßt sich nicht nur für Ein-Determinantenwellenfunktionen auswerten, vorausgesetzt, man besitzt die Einelektronendichtematrizen \mathbf{P} für beide Monomere.

Induktions Wechselwirkung

Die Polarisationsenergie zweiter Ordnung ist gegeben durch:

$$E_{pol}^{(2)} = -\langle \Phi_0 | \hat{V} \hat{R}_0 \hat{V} | \Phi_0 \rangle = -\sum_{a \neq 0} \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{V} \Phi_a \rangle|^2}{E_a - E_0} \quad (4.28)$$

Dieser Ausdruck läßt sich nun aufspalten in zwei Beiträge, und zwar in einen Term in dem jeweils ein Monomer in dem *Sum Over States* (SOS) Ausdruck im Grundzustand verbleibt und eines angeregt wird (also z.B. $\Phi_a = \Phi_0^A \Phi_a^B$), und einen zweiten, in dem beide Monomere angeregt sind. Im ersten Fall erhält man die sogenannte Induktionswechselwirkung, welche dementsprechend in zwei Terme aufgespalten wird:

$$E_{ind}^{(2)} = E_{ind}^{(2)}(A \leftarrow B) + E_{ind}^{(2)}(B \leftarrow A) \quad (4.29)$$

wobei $E_{ind}^{(2)}(A \leftarrow B)$ die Induktionsenergie von Monomer A ist, die durch das elektrische Feld von Monomer B hervorgerufen wird, und umgedreht. Die Induktionswechselwirkung ist nicht paarweise additiv und liefert immer einen attraktiven Beitrag zur Gesamtwechselwirkung. Sie ist unkorreliert bezüglich der Bewegung der Elektronen von A mit den Elektronen von B , da sie lediglich durch das gemittelte elektrostatische Potential von B bestimmt wird. Eine sehr einfache Methode zur quantenchemischen Berechnung der Induktionsenergie ist die *finite-field* Methode, in der die Störung durch das gesamte effektive Feld des jeweils anderen Monomers gegeben ist, also:

$$\omega^{A,B} = \mathbf{P}^{A,B}(\mathbf{V}^{A,B} + 2\mathbf{J}^{A,B}) \quad (4.30)$$

Zu beachten ist hierbei, daß mitunter recht große Feldstärken benutzt werden müssen, da insbesondere bei schwachen Feldern oder großen intermolekularen Abständen die Störung sehr klein ist. Eine andere Möglichkeit zur Berechnung der Induktionsenergie liefert die *Response*-Theorie. Mit Hilfe der Resonance-Matrix (Polarisationspropagator) $\mathbf{\Pi}$ aus Gl.3.21 kann man die Induktionswechselwirkung wie folgt ausdrücken:

$$E_{ind}^{(2)}(A \leftarrow B) = -\frac{1}{2} \sum_{ia,jb} \omega_{ia}^B \Pi_{ia,jb}^A \omega_{jb}^B \quad (4.31)$$

oder mit Hilfe der *Coupled Perturbed* HF Koeffizienten (Gl.3.24):

$$E_{ind}^{(2)}(A \leftarrow B) = -C_i^a (\omega^B)^i_a \quad (4.32)$$

Zur Untersuchung von größeren Dimeren kann man die Induktionsbeiträge auch näherungsweise mit Hilfe von verteilten Multipolmomenten und Polarisierbarkeiten berechnen [252]. Hierbei werden zum einen Basissatz-Unterteilungsmethoden benutzt (siehe Lit.[143], Kapitel 7), was nicht in jedem Fall zu stabilen Resultaten führt, oder es werden topologische Verteilungsschemata benutzt [253], welche zwar stabil sind, aber hinsichtlich ihrer Konvergenzeigenschaften nicht optimal sind.

In dem MB-SAPT Verfahren werden die intramolekularen Korrelationseffekte durch eine Störentwicklung des Ausdrucks 4.28 beschrieben [247]. Dabei unterscheidet man zwischen den *augenscheinlichen* Korrelationseffekten, die bereits durch Benutzung des RPA Propagators erfaßt werden, und den sogenannten *wahren* Korrelationseffekten, welche in der Störentwicklung, wiederum aufgrund des Brillouin Theorems, ab der zweiten Ordnung der Vielteilchenentwicklung der relaxierten Dichte auftreten, so daß man in MB-SAPT die Induktionsenergie durch den folgenden Ausdruck annähert:

$$E_{ind}^{(2)} = E_{ind,resp}^{(20)} + {}^t E_{ind,resp}^{(22)} \quad (4.33)$$

wobei das hochgestellte t angibt, daß es sich um einen wahren Korrelationsbeitrag handelt. Das tiefgestellte ${}_{resp}$ gibt an, daß die Ausdrücke aus einer relaxierten Møller-Plesset Entwicklung der Elektronendichten und des Polarisationspropagators gewonnen werden. Alternativ läßt sich die Induktionsenergie auch aus der gewöhnlichen MP-Entwicklung gewinnen, was in nullter Ordnung einem *Uncoupled* HF (UCHF) Ansatz entspricht. Hierbei werden die UCHF Koeffizienten gewonnen aus:

$$s_i^a = \frac{(\omega^A)_i^a}{\epsilon_i^a} \quad (4.34)$$

mit den Orbitalenergien ϵ . Die ungekoppelte Induktionsenergie kann dann analog gemäß Gl.4.32 berechnet werden.

Dispersions Wechselwirkung

Die Dispersionsenergie zweiter Ordnung ist definiert als Differenz zwischen der Polarisationsenergie zweiter Ordnung (Gl.4.28) und der Induktionswechselwirkung. Mit anderen Worten: die Dispersionsenergie ist derjenige Teil von $E_{pol}^{(2)}$, in der nur doppelt angeregte Zustände in dem SOS Ausdruck von Gl.4.28 vorkommen, d.h.:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{\substack{a \neq 0 \\ b \neq 0}} \frac{|\langle \Phi_0^A \Phi_0^B | \hat{V} \Phi_a^A \Phi_b^B \rangle|^2}{E_a^A - E_0^a + E_b^B - E_0^B} \quad (4.35)$$

Damit entspricht die Dispersionsenergie einem reinen intermolekularen Korrelationseffekt und sie läßt sich im Unterschied zu den vorhergehend beschriebenen Beiträgen nicht so einfach durch ein klassisches physikalisches Bild interpretieren. Man kann sich vorstellen, daß sie hervorgerufen wird durch eine Korrelation der Ladungsverteilungen in beiden Monomeren, welche in Wirklichkeit nicht statisch sind, sondern konstant fluktuieren, während sich die Elektronen bewegen. Dies geschieht in solch einer Weise, daß Energiezustände niederer Energien bevorzugt und Energiezustände höherer Energie abgewiesen werden, so daß insgesamt immer eine attraktive Wechselwirkung zustande kommt. Dies ist auch der Grund, warum überhaupt Edelgase verflüssigt werden können. Die Berücksichtigung von Dispersionseffekten in quantenchemischen Rechnungen ist darum von großer Bedeutung und man ist auf korrelierte Methoden angewiesen, da die supermolekulare HF Energie die Dispersion gänzlich nicht enthält.

Während zur Beschreibung der Induktionswechselwirkung die Antwort auf das statische elektrische Feld des anderen Monomers notwendig ist, benötigt man zur Beschreibung der Dispersion die Antwort auf das sich zeitabhängig ändernde Feld jeweils beider Monomere, und damit die *frequenzabhängigen* Polarisationspropagatoren beider Monomere. Mit Hilfe einer reellen Orbitalbasis und unter Benutzung der Casimir-Polder Integraltransformation läßt sich dann Gl.4.35 in die folgende Form überführen [160, 254, 146]:

$$E_{disp}^{(2)} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{p \geq q \\ r \geq s}} \sum_{\substack{t \geq u \\ v \geq w}} (p^A q^A | t^B u^B) (r^A s^A | v^B w^B) \int_0^\infty \Pi_{pq,rs}^A(i\omega) \Pi_{tu,vw}^B(i\omega) d\omega \quad (4.36)$$

wobei $(p^A q^A | t^B u^B)$ ein intermolekulares Zweielektronen-Coulombintegral ist. Gl.4.36 liefert eine völlig allgemeingültige Vorschrift zur Berechnung der nichtentwickelten (d.h. inklusive von Überlappeneffekten) Dispersionsenergie in Orbitalform, d.h. unter der Voraussetzung, man kennt die exakten Polarisationspropagatoren Π für A und B und wenn man eine komplette Orbitalbasis benutzt, kann man auf diesem Wege die exakte Dispersionsenergie des wechselwirkenden Systems ausrechnen.

Bei der konkreten Berechnung der Dispersionsenergie nach der Vorschrift in Gl.4.36 ist eine Integration über das Produkt der Polarisationspropagatoren nach der Frequenz notwendig. Dieses kann jedoch in einfacher Weise numerisch bewältigt werden, da die Abhängigkeit der allgemeinen Polarisierbarkeiten von der imaginären Frequenz meist monoton ist und die Polarisierbarkeit im Unendlichen gegen Null geht. Um eine einigermaßen verlässliche Genauigkeit zu erreichen, sind in der Regel nur wenige Stützpunkte notwendig ($\approx 10-20$). Der große Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, daß man nicht (im Falle von HF, jedoch auch ganz analog bei allgemeinen *Response*-Verfahren) das gesamte Eigenwertproblem von Gl.3.15 lösen muß, sondern nur die entsprechenden 10-20 Matrixinversionen bei bestimmten Frequenzen durchführen muß. Nichtsdestotrotz bleibt noch die, wenn auch durch Symmetrie reduzierbare, Achtfachsumme übrig. Eine alternative Variante zur Berechnung der Dispersionsenergie ergibt sich, wenn man den Casimir-Polder Trick rückwärts anwendet [146]. Unter Benutzung von Gl.3.21 kann man dann $E_{disp}^{(2)}$ wie folgt berechnen:

$$E_{disp}^{(2)} = -4 \sum_{\substack{ai \\ bj}} \sum_{\substack{ck \\ dl}} \sum_{p,q} \frac{U_{p,ai}^A U_{p,bj}^A U_{q,ck}^B U_{q,dl}^B}{\omega_p^A + \omega_q^B} (a^A i^A | c^B k^B) (b^A j^A | d^B l^B) \quad (4.37)$$

Definiert man eine Matrix \mathbf{J} mit den Elementen:

$$J_{ai,bj} = (a^A i^A | b^B j^B) \quad (4.38)$$

und transformiert sie entsprechend:

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}^A \cdot \mathbf{J} \quad (4.39)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \cdot (\mathbf{U}^B)^T \quad (4.40)$$

so kann die Dispersionsenergie letztlich berechnet werden mit:

$$E_{disp}^{(2)} = -4 \sum_{p,q} \frac{Y_{p,q}^2}{\omega_p^A + \omega_q^B} \quad (4.41)$$

Da wir hier davon ausgegangen sind, daß die *Responsevektoren* \mathbf{U} durch Lösung der TDHF-Gleichungen 3.15 gewonnen wurden, bezeichnet man die so erhaltene Dispersionsenergie auch als TDHF-Dispersionsenergie oder einfach als HF-Dispersionsenergie (was gelegentlich zu Konfusionen führt, da, wie oben angegeben, die supermolekulare HF Energie keine Dispersionsenergie beinhaltet). In der Standard MB-SAPT Variante berechnet man die Dispersionsenergie nullter Ordnung ($E_{disp}^{(20)}$) in einem ungekoppelten Ansatz, d.h. ohne Berücksichtigung der Änderung der intramolekularen Coulomb- und Austauschpotentiale durch das fluktuierende Feld des jeweils anderen Monomers. Formal kann die UCHF-Dispersionsenergie durch die Ersetzung von \mathbf{Y} mit \mathbf{J} und ω_p^A mit $\epsilon_a^A - \epsilon_i^A$ bzw. ω_q^B mit $\epsilon_b^B - \epsilon_j^B$ in Gl.4.41 erhalten werden. Die erste *intramolekulare* Korrelationskorrektur $E_{disp}^{(21)}$ [255] liefert für gewöhnlich keine große Verbesserung gegenüber der 'unkorrelierten' Dispersionsenergie und man sollte wenigstens noch die zweiten Ordnungsterme, zusammengefasst durch $E_{disp}^{(22)}$ [243], mit berücksichtigen. Die Summe $E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)}$ enthält außer sogenannten echten Korrelationseffekten auch die einfachsten Ringdiagramme, welche bereits in der TDHF-Dispersionsenergie enthalten sind [245]. Zu beachten ist, daß die so erhaltene Korrelationsenergie 2-ter Ordnung keineswegs der MP2-Korrelationsenergie aus einer Supermolekülrechnung entspricht, sondern auch Terme bis zu vierter Ordnung intramolekular erfaßt. Eine noch bessere Näherung wurde von Williams *et al.* abgeleitet [256], in welcher alle Coupled-Pair (CCD) Diagramme aufsummiert werden und wo zusätzliche Singles und Triples Korrekturen hinzuaddiert werden. Obwohl der Beitrag aus der unendlichen Aufsummierung von Termen auf dem CCD Niveau sehr groß ist, hat sich herausgestellt, daß dieser Effekt zu einem großen Anteil durch die Einfach- und Dreifachanregungskorrekturen gedämpft werden, so daß man nahezu die gleichen Resultate erhält wie bei der Benutzung der zweiten Ordnungsentwicklung [256].

Eine alternative Behandlung der Dispersion macht Gebrauch von der Multipolentwicklung [164, 257, 258, 252]. Dies liefert jedoch nur für die langreichweitigen Beiträge eine gute Näherung, da hier die Dispersionsenergie in einer Potenzreihe von $1/r$ entwickelt wird. Bei kleinen intermolekularen Abständen muß die Dispersionsenergie gedämpft werden. Dieses kann mit empirisch ermittelten Dämpfungsfunktionen $f_n(r)$ erreicht werden, welche zum Beispiel durch Anpassung an nichtentwickelte Dispersionsenergien gewonnen werden können [254, 259, 260]. Die Dispersionsenergie kann dann wie folgt berechnet werden:

$$E_{disp}^{(2)} = -f_6(r) \frac{C_6}{r^6} - f_8(r) \frac{C_8}{r^8} - f_{10}(r) \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots \quad (4.42)$$

Die C_6 Dispersionskoeffizienten können durch Integration über das Produkt der Dipol-Polarisierbarkeiten bei imaginären Frequenzen beider Monomere berechnet werden. Im Falle zweier ge-

schlossenschaliger Atome gilt:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega \quad (4.43)$$

und im Falle der Wechselwirkung zwischen einem Atom und einem linearen Molekül ist:

$$E_{disp}^{(2)}(r, \theta) \approx -\frac{C_6^{AB}}{r^6} (1 + \Gamma^{AB} P_2(\cos \theta)) \quad (4.44)$$

wobei θ der Winkel zwischen \mathbf{r} und der Molekülachse ist, und $P_2(\cos \theta)$ ist ein Legendre Polynom zweiter Ordnung. Die isotropen Dispersionskoeffizienten sind gegeben durch:

$$C_6^{AB} = 2C_6^{AB}(\parallel) + 4C_6^{AB}(\perp) \quad (4.45)$$

und die anisotropen durch:

$$\Gamma^{AB} = 2 \frac{C_6^{AB}(\parallel) - C_6^{AB}(\perp)}{C_6^{AB}} \quad (4.46)$$

Im allgemeinen ist die isotrope Dipol-Polarisierbarkeit eines Moleküls mit mindestens einer Hauptdrehachse und einer Spiegelebene gegeben durch

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (4.47)$$

und die anisotrope Polarisierbarkeit durch:

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{xz}^2)} \quad (4.48)$$

Dann lassen sich zwei anisotrope Dispersionskoeffizienten \tilde{C}_6^{AB} und \bar{C}_6^{AB} definieren, welche die orientierungsabhängigen Anteile der langreichweitigen Wechselwirkung bestimmen:

$$\tilde{C}_6^{AB} = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \kappa^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega \quad (4.49)$$

$$\bar{C}_6^{AB} = \frac{1}{3\pi} \int_0^\infty \kappa^A(i\omega) \kappa^B(i\omega) d\omega \quad (4.50)$$

Man definiert dann zwei relative Anisotropien Γ^{AB} und Δ^{AB} [261]:

$$\Gamma^{AB} = \frac{\tilde{C}_6^{AB}}{C_6^{AB}} \quad (4.51)$$

$$\Delta^{AB} = \frac{\bar{C}_6^{AB}}{C_6^{AB}} \quad (4.52)$$

Zur Berechnung von höheren Dispersionskoeffizienten sind entsprechend Integrale über mehrfache Produkte der entsprechenden Polarisierbarkeiten notwendig [262]. Eine Vielzahl von Dispersionskoeffizienten aus korrelierten ab-initio Methoden [258, 263, 264, 265, 266, 262] und sogar TDDFT Rechnungen [267, 268] sind bereits heute erhältlich. Sehr verlässliche Werte für die

C_6 Koeffizienten kann man aus Dipol-Oszillatorstärken Verteilungen erhalten (DOSD), welche durch experimentelle Messungen zugänglich sind [269, 270, 261].

Die vielleicht populärsten Dämpfungsfunktionen für die Entwicklung in Gl.4.42 stammen von Tang und Toennies [271, 272], jedoch zeigt es sich, daß diese nicht flexibel genug zur Beschreibung des kurzreichweitigen Anteils sind, und folglich sind diverse Verbesserungen entworfen und untersucht worden [164, 273].

4.2.3 Austausch Beiträge

Die Austauschterme in SAPT sind durch die Differenz zwischen der Wechselwirkungsenergie n -ter Ordnung und der Polarisationsenergie n -ter Ordnung definiert:

$$E_{exch}^{(n)} = E^{(n)} - E_{pol}^{(n)} \quad (4.53)$$

Quantenchemisch lassen sie sich als kurzreichweitige repulsive Beiträge interpretieren, die durch die Antisymmetrie der Wellenfunktion hervorgerufen werden. Folglich fallen sie mit größerem Abstand der Monomere bzw. bei kleiner werdender Überlappung der Ladungsverteilungen exponentiell ab und werden gegenüber langreichweitigen Beiträgen wie der Dispersion vernachlässigbar. Zu beachten ist, daß je nach Symmetrieanpassung (siehe Tabelle 4.1) unterschiedliche Ausdrücke für die Austauschwechselwirkungsbeiträge erhalten werden. Die im folgenden erläuterten beziehen sich auf eine SRS Entwicklung der Wechselwirkungsenergie.

Austauschenergie in erster Ordnung

Die Wechselwirkungsenergie erster Ordnung wird in nahezu allen symmetrieadaptierten Störungstheorien wiedergegeben durch:

$$E^{(1)} = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} \mathcal{A} \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_0 \rangle} \quad (4.54)$$

Wenn Φ_0 die exakte Wellenfunktion ist, so ist dieser Ausdruck mit der sogenannten Heitler-London Energie identisch:

$$E_{HL} = \frac{\langle \mathcal{A} \Phi_0 | \hat{H} - E_A - E_B | \mathcal{A} \Phi_0 \rangle}{\langle \mathcal{A} \Phi_0 | \mathcal{A} \Phi_0 \rangle} \quad (4.55)$$

In SCF-Rechnungen kann die Heitler-London Energie aus der Differenz der Dimerenergie nach der ersten Iteration und den Monomerenergien gewonnen werden [274]. Zur Abseparation von Austausch- und Elektrostatikanteil von $E^{(1)}$ benutzt man den Antisymmetrisierungs-Operator in der Form:

$$\mathcal{A} = \frac{N_A! N_B!}{(N_A + N_B)!} \mathcal{A}_A \mathcal{A}_B (1 + \mathcal{P}) \quad (4.56)$$

mit \mathcal{A}_A und \mathcal{A}_B den Antisymmetrisierungs-Operatoren der Subsysteme A und B , und \mathcal{P} umfaßt alle Permutationen, die wenigstens ein Elektronenpaar zwischen den beiden Monomeren

austauschen. Die Austauschenergie erster Ordnung kann damit wie folgt geschrieben werden:

$$E_{exch}^{(1)} = \frac{\langle \Phi_0 | (\hat{V} - \bar{V}) \mathcal{P} \Phi_0 \rangle}{1 + \langle \Phi_0 | \mathcal{P} \Phi_0 \rangle} \quad (4.57)$$

mit $\bar{V} = \langle \Phi_0 | \hat{V} \Phi_0 \rangle$. Für intermolekulare Abstände in der Nähe des van der Waals Minimums kann der Austausch von mehr als einem Elektronenpaar vernachlässigt werden. In der Austauschenergie kommen damit nur Terme vor, die quadratisch in dem intermolekularen Überlappungsintegral $S_{ab} = \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle$ sind und man schreibt:

$$E_{exch}^{(1)}(S^2) = -\langle \Phi_0 | (\hat{V} - \bar{V}) \mathcal{P}_1 \Phi_0 \rangle \quad (4.58)$$

Dieser Ausdruck kann mit Hilfe der Ein- und Zweiteilchendichtematrix der ungestörten Monomere ausgedrückt werden [248]. In nullter Ordnung (also in Eindeterminantennäherung) erhält man (in Spinorbitalformulierung):

$$E_{exch}^{(10)}(S^2) = -2[\tilde{v}_{ab}^{ba} + S_{a'}^b(2\tilde{v}_{ab}^{aa'} - \tilde{v}_{ab}^{a'a}) + S_{b'}^a(2\tilde{v}_{ab}^{b'b} - \tilde{v}_{ab}^{b'b'}) - 2S_{a'}^b S_{b'}^a \tilde{v}_{ab}^{ab'} - 2S_{a'}^{b'} S_{b'}^a \tilde{v}_{ab}^{a'b} + S_{a'}^b S_{b'}^a \tilde{v}_{ab}^{a'b'}] \quad (4.59)$$

wobei $aa' \dots$ besetzte Orbitale von Monomer A sind und $bb' \dots$ besetzte Orbitale von Monomer B und $S_a^b = \langle \phi_a | \phi_b \rangle$. Eine effiziente Berechnung von $E_{exch}^{(10)}(S^2)$ erhält man aus einer Dichtematrixformulierung, in welcher man neben den Dichtematrizen \mathbf{P}^A und \mathbf{P}^B der beiden Monomere auch noch eine 'Überlappungsdichtematrix' \mathbf{X} definiert:

$$\mathbf{X} = \mathbf{P}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \quad (4.60)$$

wobei \mathbf{S} hier die AO-Überlappungsmatrix des Dimers ist (hier und im folgenden wird von einem dimerzentrierten Basissatz ausgegangen). Analog zu den Austauschmatrizen der beiden Monomere existiert dann eine Austauschmatrix für die Überlappungsdichtematrix (ab jetzt spin-integriert):

$$K_{\mu\nu}^{AB} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} X_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\sigma\nu) \quad (4.61)$$

Definiert man ferner:

$$\mathbf{h}^{A,B} = \mathbf{v}^{A,B} + 2\mathbf{J}^{A,B} - \mathbf{K}^{A,B} \quad (4.62)$$

so kann die Austauschenergie wie folgt geschrieben werden:

$$E_{exch}^{(10)}(S^2) = -\text{Sp}(\mathbf{P}^A \mathbf{K}^B) - \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{X}(\mathbf{h}^A + \mathbf{h}^B)) + \frac{1}{4} \text{Sp}(\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{h}^A) + \frac{1}{4} \text{Sp}(\mathbf{X} \mathbf{S} \mathbf{P}^A \mathbf{h}^B) - \frac{1}{4} \text{Sp}(\mathbf{X}^T \mathbf{K}^{AB}) \quad (4.63)$$

Eine alternative Variante zur Berechnung der S^2 -Näherung von $E_{exch}^{(10)}$ drückt die Austauschwechselwirkung mit Hilfe der elektrostatischen Potentiale von A und B aus [246]:

$$E_{exch}^{(10)}(S^2) = -4(\omega^B)_a^r S_r^b S_b^a - 4(\omega^A)_b^s S_s^a S_a^b - 4v_{ab}^{rs} S_r^b S_s^a \quad (4.64)$$

mit r, s unbesetzten Orbitalen von A bzw. B . Der Nachteil ist hierbei jedoch, daß Integrale mit zwei externen Indizes benötigt werden. Die explizite 4-Indextransformation kann wiederum umgangen werden, wenn man eine Dichtematrixformulierung anwendet. Hierzu sind Dichtematrizen über die unbesetzten Orbitale erforderlich:

$$Q_{\mu\nu} = \sum_{r=N_{occ}+1}^{N_{vir}} c_{\mu r} c_{\nu r} \quad (4.65)$$

und ferner eine generalisierte Austauschmatrix über eine Dichte \mathbf{M} :

$$K_{\mu\nu}(\mathbf{M}) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} M_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\sigma\nu) \quad (4.66)$$

Damit läßt sich Gl.4.64 schreiben als:

$$E_{exch}^{(10)}(S^2) = -\frac{1}{4} \text{Sp}(\mathbf{X} \mathbf{S} \mathbf{Q}^A \boldsymbol{\omega}^B) - \frac{1}{4} \text{Sp}(\boldsymbol{\omega}^A \mathbf{Q}^B \mathbf{S} \mathbf{X}) - \frac{1}{4} \text{Sp}(\mathbf{K}(\mathbf{Q}^B \mathbf{S} \mathbf{P}^A) \mathbf{Q}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B) \quad (4.67)$$

Zu beachten ist bei allen diesen Gleichungen, daß A und B vertauschbar sind.

Die S^2 -Näherung ist nicht mehr für kleine intermolekulare Abstände anwendbar, wo sie die intermolekulare Repulsion untertreibt. Im Falle der Eindeterminantennäherung ist es jedoch mit einfachen Mitteln möglich, höhere Potenzen von S zu erfassen [249]. Hierzu stellt man die folgende Matrix auf:

$$\Delta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{S}_{ab} \\ \mathbf{S}_{ba} & \mathbf{0} \end{pmatrix} = \mathbf{1} + \Omega \quad (4.68)$$

welche von der Dimension $N_{occ}^A + N_{occ}^B$ ist und wobei $S_{ab} = \langle \phi_a | \phi_b \rangle$. Inversion dieser Matrix liefert eine Potenzreihe in dem intermolekularen Überlappungsintegral:

$$\mathbf{D} = \Delta^{-1} - \mathbf{1} = -\Omega + \Omega^2 - \Omega^3 + \dots \quad (4.69)$$

(die Einheitsmatrix ist hier aus praktischen Gründen subtrahiert worden). Hieraus lassen sich Austauschdichtematrizen für die Monomere A und B konstruieren, aus denen wiederum die ungenäherte Austauschenergie in erster Ordnung berechnet werden kann [275]. Zur konkreten Programmierung von $E_{exch}^{(1)}$ zerlegt man die \mathbf{D} Matrix wie folgt:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{aa} & \mathbf{D}_{ab} \\ \mathbf{D}_{ba} & \mathbf{D}_{bb} \end{pmatrix} \quad (4.70)$$

und transformiert die entsprechenden Blöcke in die AO-Basis, z.B.:

$$\mathbf{T}^{AB} = (\mathbf{C}^A)^\dagger \mathbf{D}_{ab} \mathbf{C}^B \quad (4.71)$$

Die Austauschenergie kann damit wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} E_{exch}^{(10)} = & -\text{Sp}(\mathbf{P}^A \mathbf{K}^B) + 2\text{Sp}(\mathbf{T}^A \mathbf{h}^B) + 2\text{Sp}(\mathbf{T}^B \mathbf{h}^A) + 4\text{Sp}(\mathbf{T}^{AB} (\mathbf{h}^A + \mathbf{h}^B)) \\ & + 8\text{Sp}((\mathbf{T}^{AB} + \mathbf{T}^{BB})(\mathbf{J}(\mathbf{T}^{AA}) - \frac{1}{2} \mathbf{K}(\mathbf{T}^{AA}))) \\ & + 8\text{Sp}((\mathbf{T}^{BA} + \mathbf{T}^{BB})(\mathbf{J}(\mathbf{T}^{BA}) - \frac{1}{2} \mathbf{K}(\mathbf{T}^{BA}))) \end{aligned} \quad (4.72)$$

mit den verallgemeinerten Coulombmatrizen:

$$J_{\mu\nu}(\mathbf{M}) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} M_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (4.73)$$

Zur Erfassung der intramolekularen Korrelationseffekte benutzt man in MB-SAPT eine Störentwicklung der Ein- und Zweiteilchendichtematrix [246], die gewöhnlich bis zur zweiten Ordnung geht. Numerische Ergebnisse haben jedoch gezeigt, daß die Konvergenz dieser Entwicklung nur mäßig schnell ist [276]. Dieses kann durch einen nicht störungstheoretischen Ansatz behoben werden, in dem bestimmte Klassen von Anregungen ins Unendliche aufsummiert werden, wie zum Beispiel in der Coupled-Cluster Theorie. Dieser Schritt kann in zweiter Ordnung verhältnismäßig einfach implementiert werden indem man die entsprechenden Singles- und Doubles-Cluster Amplituden aus einer Monomer CCSD Rechnung für die störungstheoretischen Ausdrücke einsetzt. Ergebnisse an kleinen 4-Elektronendimeren haben gezeigt, daß diese Näherung sehr gut die Ergebnisse aus *full-CI* Rechnungen zu reproduzieren vermag [246].

Die Modellierung der Austauschwechselwirkung ist bereits in einigen Publikationen untersucht worden [277, 278, 279]. Komasa *et al.* haben beispielsweise festgestellt daß im Falle des Helium Dimers in einem Bereich von 3 bis etwa 6 bohr (also im Bereich rund um das van der Waals Minimum) nahezu eine lineare Abhängigkeit zwischen der elektrostatischen Wechselwirkung und der Austauschwechselwirkung besteht [277]. Hodges und Wheatley haben eine sehr einfache Modellfunktion für die Austauschenergie entworfen, welche von dem Überlappungsintegral der Ladungsverteilungen beider Monomere und einem von der Überlappung (aber nicht der geometrischen Anordnung) unabhängigen Term abhängt. Eine geeignete Anpassung der Parameter des letzteren an entsprechende $E_{exch}^{(1)}$ (MP2) Daten für das Wasser Dimer haben eine gute Übereinstimmung über einen weiten Energiebereich gezeigt [279]. Da das Überlappungsintegral im Vergleich zur Austauschenergie selber, welche von der Ein- und Zweiteilchendichtematrix abhängt, recht einfach zu berechnen ist, können somit näherungsweise Resultate für $E_{exch}^{(1)}$ auch mit höher korrelierten Rechnungen erhalten werden. Wie gut solche Modelle letztlich sind, muß freilich immer durch Vergleiche mit explizit berechneten Austauschwechselwirkungsenergien validiert werden.

Induktions Austauschenergie

Die Austauschenergie zweiter Ordnung kann analog wie die Polarisationsenergie in einen Induktions- und einen Dispersionsanteil aufgeteilt werden. In der S^2 -Näherung ist die Induktionsaustauschenergie durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$E_{exch-ind}^{(2)}(S^2) = -\langle \Phi_0 | (\hat{V} - \bar{V}) (\mathcal{P}_1 - \bar{\mathcal{P}}_1) \Phi_{ind}^{(1)} \rangle \quad (4.74)$$

mit $\bar{\mathcal{P}}_1 = \langle \Phi_0 | \mathcal{P}_1 \Phi_0 \rangle$ und $\Phi_{ind}^{(1)}$ ist der Induktionsanteil der Wellenfunktion erster Ordnung. Die Induktionsaustauschenergie ist physikalisch als Kopplung der Induktionswechselwirkung mit

dem Elektronenaustausch interpretierbar. Da dies beidseitig geschieht, spaltet $E_{exch-ind}^{(2)}$ analog zur Induktionsenergie auf in:

$$E_{exch-ind}^{(2)} = E_{exch-ind}^{(2)}(A \leftarrow B) + E_{exch-ind}^{(2)}(B \leftarrow A) \quad (4.75)$$

In nullter Ordnung (Hartree-Fock Näherung) ist die Induktionsaustauschenergie in Spinorbitalform und S^2 Näherung gegeben durch [280]:

$$\begin{aligned} E_{exch-ind}^{(20)}(A \leftarrow B) = & -2[C_r^a \tilde{v}_{ab}^{br} + 2C_r^{a'} S_{a'}^b \tilde{v}_{ab}^{ar} + 2C_r^a S_{a'}^b \tilde{v}_{ab}^{ra'} - C_r^{a'} S_{a'}^b \tilde{v}_{ab}^{ra} - C_r^a S_{a'}^b \tilde{v}_{ab}^{a'r} + \\ & 2C_r^a S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{b'b} - C_r^a S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{bb'} - 2C_r^{a'} S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{ab'} - 2C_r^a S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{rb'} - \\ & 2C_r^a S_{a'}^b S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{a'b} - 2C_r^{a'} S_{a'}^b S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{rb} + C_r^a S_{a'}^b S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{a'b'} + C_r^{a'} S_{a'}^b S_{b'}^r \tilde{v}_{ab}^{rb'}] \quad (4.76) \end{aligned}$$

Analoge Ausdrücke für $E_{exch-ind}^{(20)}(B \leftarrow A)$ können erhalten werden durch die Ersetzungen $a \leftrightarrow b$, $r \leftrightarrow s$ und $v(ij) \leftrightarrow v(ji)$. Ebenso wie bei der Induktionswechselwirkung kann man die ungekoppelte Näherung hieraus erhalten, wenn man die CPHF-Koeffizienten durch die Koeffizienten aus Gl.4.34 ersetzt.

Auch hier lassen sich die Ausdrücke wieder in einen AO-Formalismus überführen, wenn man die Koeffizienten C_a^r in die AO-Basis transformiert ($\rightarrow \mathbf{C}^A$). Gl.4.76 läßt sich dann schreiben als (Spin-integriert):

$$\begin{aligned} E_{exch-ind}^{(20)}(A \leftarrow B) = & 2\text{Sp}(\mathbf{C}^A \mathbf{K}^B) + \text{Sp}(\mathbf{C}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{h}^A) + 2\text{Sp}(\mathbf{C}^A \mathbf{J}(\mathbf{X})) - \text{Sp}(\mathbf{C}^A \mathbf{K}(\mathbf{X})) + \\ & \text{Sp}(\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{C}^A \mathbf{h}^B) - \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{C}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \boldsymbol{\omega}^A) - \text{Sp}(\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{J}(\mathbf{C}^A)) - \\ & \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{X} \mathbf{S} \mathbf{C}^A \boldsymbol{\omega}^B) - \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{C}^A \mathbf{S} \mathbf{X}^T \boldsymbol{\omega}^B) - \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{P}^B \mathbf{S} \mathbf{C}^A \mathbf{K}(\mathbf{X})) + \\ & \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{C}^A \mathbf{S} \mathbf{P}^B \mathbf{K}^T(\mathbf{X})) \quad (4.77) \end{aligned}$$

Es hat sich herausgestellt, daß bei kleineren intermolekularen Abständen die Induktionsenergie stark von der Austauschinduktion gedämpft wird. In Situationen, wo der Korrelationseffekt der Induktionsenergie groß wird (siehe z.B. [281]), ist es notwendig die Austauschdämpfung von ${}^t E_{ind}^{(22)}$ zu berücksichtigen. Bis heute existiert keine theoretische Ableitung der Störentwicklung von $E_{exch-ind}^{(2)}$ und so wird dieser Ausdruck in MB-SAPT mit Hilfe des Verhältnisses zwischen ${}^t E_{ind}^{(22)}$ und $E_{ind,resp}^{(20)}$ abgeschätzt:

$${}^t E_{exch-ind}^{(22)} \approx E_{exch-ind,resp}^{(20)} \frac{{}^t E_{ind}^{(22)}}{E_{ind,resp}^{(20)}} \quad (4.78)$$

Das *resp* in den Ausdrücken gibt an, daß die in dem Feld des jeweils anderen Monomers relativen Dichten verwendet werden (entspricht Benutzung der CPHF-Koeffizienten).

Dispersions Austauschenergie

Die Dispersionsaustauschenergie ist für gewöhnlich sehr klein und wird in MB-SAPT durch $E_{exch-disp}^{(20)}(S^2)$ angenähert, d.h. nur unter Berücksichtigung quadratischer Terme von S und unter Vernachlässigung der intramolekularen Elektronenkorrelation. In Raumorbital-Formulierung

ist [243]:

$$\begin{aligned}
E_{exch-disp}^{(20)}(S^2) = & -2t_{rs}^{ab}[-v_{ab}^{r's'} S_{r'}^s S_{s'}^r + (v_{a'b}^{r's'} S_a^s - 2v_{ab}^{r's'} S_{a'}^s) S_{s'}^{a'} + (v_{ab'}^{r's} S_r^b - 2v_{ab}^{r's} S_{b'}^r) S_{r'}^{b'} \\
& -v_{a'b'}^{rs} S_a^{b'} S_b^{a'} + 2v_{ab'}^{rs} S_{a'}^{b'} S_b^{a'} + 2v_{a'b}^{rs} S_a^{b'} S_{b'}^{a'} + (-2\omega_b^s S_{r'}^{b'} + \omega_b^s S_r^b) S_a^{b'} + \\
& (-2\omega_a^r S_{a'}^s + \omega_a^r S_a^s) S_b^{a'} - \omega_a^{r'} S_{r'}^s S_r^b - \omega_b^{s'} S_a^s S_{r'}^{s'}] \quad (4.79)
\end{aligned}$$

mit:

$$t_{rs}^{ab} = \frac{v_{rs}^{ab}}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (4.80)$$

Um diesen Ausdruck in einen AO-Formalismus zu überführen, kann man den Energienenner in 4.80 mit Hilfe einer Laplace-Transformation faktorisieren [282, 283, 284, 204]. Allerdings ist es in diesem Fall wesentlich effizienter in der MO-Darstellung zu bleiben, da die benötigten Zweielektronenintegrale alle vom Typ $\langle A^{occ} B^{occ} | A^{vir} B^{vir} \rangle$ sind und bereits zur Berechnung der Dispersionsenergie vonnöten sind. Um insbesondere beim ersten Ausdruck bei der Implementierung eine sechsfache Schleife über a, b, r, s, r', s' zu vermeiden, bildet man die Matrixprodukte jeweils einzeln, d.h. $t_{rs}^{ab} S_{r'}^s \rightarrow \tilde{t}_{rr'}^{ab}$, dann $\tilde{t}_{rr'}^{ab} S_{s'}^r \rightarrow \bar{t}_{r's'}^{ab}$ und am Schluß $\bar{t}_{r's'}^{ab} v_{ab}^{r's'} \rightarrow 1$.Term.

4.2.4 Terme höherer Ordnung

Die Beiträge höherer Ordnung in dem intermolekularen Wechselwirkungspotential werden aufgrund des hohen rechnerischen Aufwandes nicht mehr in dem konventionellen Vielteilchen-SAPT berechnet. Da diese insbesondere bei stark wechselwirkenden Wasserstoffbrücken-gebundenen Systemen sehr groß sein können (siehe z.B. [285]), müssen sie auf einem anderen Wege abgeschätzt werden.

Es konnte gezeigt werden, daß die supermolekulare Hartree-Fock Wechselwirkungsenergie E_{int}^{HF} eine Summe von bestimmten SAPT Korrekturen sowie einem Term ist, welcher alle höheren Induktions- und Induktionsaustausch-Beiträge enthält [286]:

$$E_{int}^{HF} = E_{pol}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} + E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + \delta E_{int}^{HF} \quad (4.81)$$

Der δE_{int}^{HF} Term kann somit leicht in die SAPT-Gesamtwechselwirkungsenergie aufgenommen werden. Es bleibt jedoch die Frage bestehen, wie groß die intra- und intermolekularen Korrelationseffekte in höheren Ordnungen sind (möglicherweise heben sich die attraktiven und repulsiven Beiträge gegenseitig zu einem gewissen Grade auf). Wengleich dieses bis heute noch nicht analysiert worden ist, zeigt es sich, daß man innerhalb des Vielteilchen-SAPT Verfahrens mit der δE_{int}^{HF} -Näherung recht vernünftige Ergebnisse erhält.

4.3 Das Kohn-Sham-SAPT Verfahren

In Abschnitt 4.2 wurde ein störungstheoretisches Verfahren vorgestellt, mit dessen Hilfe die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen als eine Summe von bestimmten Termen

berechnet werden konnte. Zur Berechnung der einzelnen Beiträge sind jeweils die folgenden Größen notwendig:

- $E_{pol}^{(1)}$ (Gl.4.18): die Dichten der beiden Monomere
- $E_{exch}^{(1)}$ (Gl. 4.57): in S^2 -Näherung die 1- und 2-Teilchen-Dichtematrizen
- $E_{ind}^{(2)}$ (Gl.4.31): statische *Response*-Funktionen der Monomere
- $E_{exch-ind}^{(2)}$ (Gl.4.74): statische *Response*-Funktionen der Monomere und die N -Teilchen-*Response*-Dichtematrizen
- $E_{disp}^{(2)}$ (Gl.4.35): dynamische *Response*-Funktionen der Monomere
- $E_{exch-disp}^{(2)}$ (Gl.4.79): dynamische *Response*-Funktionen der Monomere und die N -Teilchen-*Response*-Dichtematrizen

Die einzelnen Beiträge in der Liste lassen sich nun durch unterschiedliche quantenchemische Verfahren gewinnen. Zur Erfassung der *intra*-molekularen Korrelationseffekte benutzt man dabei standardmäßig eine störungstheoretische Entwicklung in den intramolekularen Fluktuationspotentialen beider Monomere. Abgesehen von dem hohen rechnerischen Aufwand, der sich mit dieser Methode bei steigender Monomergröße und größeren Basissätzen ergibt, besitzt das Møller-Plesset Verfahren ein grundsätzliches Problem bei der Beschreibung von Molekülen mit starken Elektronenkorrelationseffekten (siehe Abschnitt 2.2). Es ist daher in diesen Fällen notwendig, eine effektivere Methode zur Berechnung der einzelnen Beiträge zu benutzen, und dieses führt auf direktem Wege zum Coupled-Cluster Verfahren. Jedoch, wenngleich in der Praxis bereits einige Beiträge mit Hilfe von Coupled-Cluster Methoden berechnet wurden [287, 256], steigt der rechnerische Aufwand im Verhältnis zur MP2 Methode rapide an, denn abgesehen von dem Skalierungsverhalten muß die Coupled-Cluster Wellenfunktion in einem iterativen Prozess gewonnen werden. Das hauptsächliche Problem liegt jedoch darin, daß für die zweiten Ordnungsbeiträge die statischen und dynamischen Coupled-Cluster *Response*funktionen benötigt werden, die zur Zeit nur für sehr kleine Moleküle im Rahmen des *Linear-Response* Coupled-Cluster Verfahrens (Orbitale bleiben unrelaxiert bei Bildung der Ableitungen) [288] berechnet werden können.

Es stellt sich damit die prinzipielle Frage, mit welcher Genauigkeit man die einzelnen intermolekularen Wechselwirkungsbeiträge mit Hilfe von Dichtefunktional-Methoden als eine günstige Alternative zu den ab-initio Verfahren berechnen kann. Geht man von einem 'exakten' Kohn-Sham Formalismus aus, so liefert das XC-Potential die exakte Grundzustandsdichte der Monomere, und damit kann man die exakte elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Monomeren erhalten. Ferner liefert die zeitabhängige Erweiterung der Dichtefunktionaltheorie die exakte lineare Antwort auf eine äußere Störung [168], mit anderen Worten, sie liefert die exakten statischen und dynamischen *Response*-Dichten. Folglich sind auch die Induktions- und

Dispersionsbeiträge in einem solchen KS-SAPT Formalismus potentiell exakt. Aufgrund der Analogie zwischen dem TDHF Formalismus und dem TDKS Formalismus (siehe Abschnitt 3.2) ist die Berechnung von $E_{ind}^{(2)}$ und $E_{disp}^{(2)}$ recht einfach, denn z.B. im Falle der Dispersionsenergie müssen lediglich die Lösungsvektoren aus den TDKS Gleichungen (das homogenisierte System von Gl.3.29) und die entsprechenden Anregungsenergien in die Gleichung 4.41 eingesetzt werden.

Anders sieht dieses aus für die Austauschbeiträge, da hier (in der Einteilchen-Austausch Näherung) die exakten Ein- und Zweiteilchendichtematrizen benötigt werden. Jedoch ist bereits die Einteilchendichtematrix des KS-Quasiteilchensystems weder die exakte Einteilchendichtematrix, noch kann garantiert werden, daß sie eine gute Näherung für diese ist (siehe [136], Seite 47ff.). Lediglich aufgrund der asymptotischen Form des KS-HOMO-Orbitals läßt sich folgern, daß die KS 1-Dichte und die exakte 1-Dichte asymptotisch identisch sein werden [289].

Zusammenfassend läßt sich damit für die KS-SAPT Variante festhalten:

- $E_{pol}^{(1)}, E_{pol}^{(2)} = E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)}$: sind potentiell exakt, d.h. sie lassen sich im Rahmen von KS-SAPT exakt berechnen, wenn das exakte XC-Potential ($\rightarrow E_{pol}^{(1)}$) und der exakte *Response*-Kernel ($\rightarrow E_{pol}^{(2)}$) bekannt ist
- $E_{exch}^{(1)}, E_{exch}^{(2)} = E_{exch-ind}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)}$: diese Beiträge sind nicht potentiell exakt in dem KS-SAPT Verfahren und es bleibt die Frage offen, wie genau man diese mit akkuraten v_{xc} 's und f_{xc} 's berechnen kann

Die Terme höherer Ordnung müssen in dem KS-SAPT Verfahren ebenfalls durch den δ_{int}^{HF} -Term abgeschätzt werden, da im Falle von Kohn-Sham keine analoge Beziehung zu Gl.4.81 existiert.

Ein anderer störungstheoretischer Ansatz für ein Kohn-Sham SAPT Verfahren könnte von einer alternativen Aufteilung des Hamilton-Operators für das Dimer [290] ausgehen. Dabei nimmt man die KS-Hamiltonians \hat{K}^A und \hat{K}^B der Monomere für das ungestörte System und macht eine Entwicklung in den Operatoren $\hat{H}_0^A - \hat{K}^A$ und $\hat{H}_0^B - \hat{K}^B$, welche sozusagen das KS-Quasiteilchensystem in das real wechselwirkende Vielteilchensystem überführen, und in dem intermolekularen Störpotential \hat{V} . Ein solcher Ansatz wäre sicherlich sehr hilfreich, um eine systematische Verbesserung aller Beiträge, auch der Austauschsterme, zu erreichen, insbesondere wenn das XC-Potential nur genähert eingeht. Auf der anderen Seite erhält man damit einen Formalismus, welcher ebenso kompliziert ist, wie der des Vielteilchen-SAPT Verfahrens, und er hat den gleichen rechnerischen Aufwand zur Konsequenz. Interessant ist hierbei, daß man bei Benutzung eines exakten v_{xc} 's für die Coulombwechselwirkung in erster Ordnung nur eine Verschlechterung erhalten kann, wenn man über die nullte Ordnung in der intramolekularen Entwicklung hinausgeht. Da der Ansatz formal exakt ist, müßten sich die Beiträge höherer Ordnungen von $E_{pol}^{(1)}$ bei Aufsummierung bis Unendlich gegenseitig aufheben.

Kapitel 5

Brueckner-SAPT Verfahren

Die Symmetrie-adaptierte Störungstheorie (SAPT) hat sich, nachdem sie lange Zeit als eine Basis für die Entwicklung von Modellpotentialen zur Reproduktion experimenteller Beobachtungen gedient hat, durch die Arbeiten von Jeziorski und Mitarbeitern zu einer hoch genauen ab-initio Methode zur Berechnung von intermolekularen Potentialen entwickelt. Zum Beispiel konnte am Argon-Methan Dimer gezeigt werden, daß eine mit MB-SAPT berechnete Potentialenergiefläche [291] mit in etwa der gleichen Genauigkeit die gesamten differentiellen Schnittflächen reproduziert, wie die von semiempirischen Potentialen, welche an experimentell gemessene Daten gefittet wurden [292], und das gleiche SAPT Potential liefert ein Infrarotspektrum, welches in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist [293]. Darüber hinaus zeigt sich, daß MB-SAPT in einigen Fällen in der Lage ist, mit nur geringen Abweichungen die Wechselwirkungsenergien aus supermolekularen CCSD(T) Rechnungen wiederzugeben [217].

Die Aufspaltung der Gesamtwechselwirkungsenergie im SAPT-Formalismus in einzelne Beiträge erlaubt es, diese mit unterschiedlichen Methoden und sogar Basissätzen zu berechnen. So können einzelne kritische Terme (im Bezug auf deren Wichtigkeit in der Gesamtenergie) mit höher korrelierten Methoden und größeren Basissätzen berechnet werden, als andere. Dieses ist insbesondere für die Berechnung der Coulomb- und Austauschenergien erster Ordnung wichtig. Es ist nämlich bekannt, daß Hartree-Fock häufig Dipolmomente um 10% und mehr übertreibt, was zu einer Über- oder Untertreibung der langreichweitigen Coulombenergie um bis zu 20% führt. Der kurzreichweitige Teil der Coulombenergie und der Austauschenergie erster Ordnung, welcher für gewöhnlich der dominante Beitrag der repulsiven Wechselwirkung zwischen beiden Monomeren ist, wird zusätzlich durch den Einfluß der Elektronenkorrelation auf die äußeren Bereiche der Monomerwellenfunktionen, welche durch sie diffuser werden, modifiziert. Es zeigt sich, daß diese Effekte äußerste Anforderungen sowohl an das Niveau der Korrelationsmethode, als auch an die Güte des zugrunde liegenden Basissatzes stellt [294].

Ein Problem der Behandlung dieser Beiträge mit Hilfe von Møller-Plesset Störungstheorieverfahren ist nun, daß diese häufig versagen, wenn der Elektronenkorrelationseffekt einen starken Beitrag zur Beschreibung des Elektronensystems liefert (siehe Abschnitt 2.2). Ein Beleg

für diese Problematik ist, daß sich herausgestellt hat, daß in einigen Fällen [295] das SAPT2 Verfahren, also ein MB-SAPT Verfahren, in dem alle intramolekularen Korrelationsbeiträge nur auf MP2 Niveau berechnet werden, besser die Ergebnisse aus höher korrelierten CCSD(T) Rechnungen wiedergibt, als die konventionelle SAPT Methode. Es soll darum in diesem Kapitel ein alternatives Verfahren zur Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsenergien untersucht werden, welches auf einem Brueckner Coupled-Cluster Erwartungswertansatz (BCCX: *Brueckner CC eXpectation value approach*) beruht (siehe Abschnitt 3.1). Ein entsprechender Ansatz, ausgehend von der HF-Determinante als Referenzdeterminante, wird bereits innerhalb des konventionellen MB-SAPT zur Berechnung der Austauschenergie erster Ordnung verwendet, da sich herausgestellt hat, daß die störungstheoretische Behandlung der intramolekularen Korrelationseffekte von $E_{exch}^{(1)}$ nur mäßig konvergiert. Die Erwartung ist daher, daß mit der BCCX-Methode durch die unendliche Aufsummierung bestimmter intramolekularer Anregungen wesentliche Korrelationseffekte, welche nicht mit den MP-Verfahren beschrieben werden, erfaßt werden können.

Der erste Abschnitt enthält einen kurzen Rückblick auf die Untersuchung, inwieweit die wichtigsten physikalischen Effekte, welche für die Modifikation der intermolekularen Wechselwirkungsenergien erster Ordnung verantwortlich sind, d.h. die Umverteilung der Ladung zwischen den Atomen eines Moleküls und hin zu Regionen, die weit von den Kernen entfernt sind, bereits mit Hilfe einer einzelnen Brueckner Determinante aus einer BCCD Rechnung beschrieben werden können [296, 3]. Im zweiten Abschnitt wird der BO-Ansatz in einer ungekoppelten Näherung auch zur Berechnung von Wechselwirkungsenergien zweiter Ordnung untersucht. Im dritten Abschnitt wird gezeigt, wie gut man mit Hilfe von MP2-4 und $\langle \text{CCSD} \rangle$ bzw. $\langle \text{BCCD} \rangle$ (CCSD bzw. BCCD Erwartungswerte (siehe Abschnitt 3.1)) elektrische Eigenschaften erster Ordnung aus CCSD(T) Rechnungen reproduzieren kann. Im vierten Abschnitt wird schließlich der BCCX Ansatz mit anderen korrelierten Methoden zur Berechnung von Wechselwirkungsenergien erster Ordnung verglichen.

5.1 Die Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsenergiebeiträgen 1.Ordnung mit der Brueckner Determinante

In diesem Abschnitt soll ein kurzer Rückblick auf die Berechnung von elektrostatischen und Austauschwechselwirkungen erster Ordnung mit Hilfe der Brueckner Determinante gemacht werden, was bereits Gegenstand früherer Untersuchungen gewesen ist [296, 3]. Dieser Ansatz liefert zum einen den Ausgangspunkt für die Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungsbeiträge erster Ordnung mit Hilfe der BCCX Methode, und er zeigt zum anderen im Hinblick auf die KS-SAPT Methode, daß es möglich ist, bereits mit einer einzelnen Determinante die wesentlichen Korrelationseffekte aus höher korrelierten Rechnungen zu erfassen. Letzteres konnte

bereits durch die Vergleiche von molekularen Eigenschaften erster und zweiter Ordnung aus BO Erwartungswerten (BOX) und BCCD *finite-field* Werten plausibel gemacht werden [96].

Um eine Abschätzung der Güte der BO-Wechselwirkungsenergiebeiträge zu erhalten, wurden eine Reihe von Dimersystemen, namentlich He_2 , Ne_2 , Ar_2 , NeAr , NeHF , ArHF , $(\text{H}_2)_2$, $(\text{HF})_2$, $(\text{CO})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{NH}_3)_2$ und $(\text{CH}_4)_2$, ausgewählt. Die unterschiedlichen Monomergeometrien sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Dimergeometrien für die 2- bis 4-atomigen Systeme sind Tabelle 5.2 zu entnehmen (vgl. hierzu Abb. 5.1(a) und 5.1(b)). Die kartesischen Koordinaten für die Dimere $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{NH}_3)_2$ und $(\text{CH}_4)_2$ sind in Tabelle 5.3 angegeben. Für die Edelgasdimere wurde jeweils ein Gitter von $0.5 a_0$ um den Gleichgewichtsabstand gewählt. Im Falle der dreiatomigen Dimere NeHF und ArHF sind vier bzw. fünf Abstände für den Abstand zwischen dem Edelgasatom und dem Massenzentrum des HF-Moleküls gewählt worden (5.5, 6.0, 7.0 und 8.0 a_0 bei NeHF und 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 und 10.0 a_0 bei ArHF) (siehe Abb.5.1(a)). Das Koordinatensystem für die drei vieratomigen Dimere zeigt die Abbildung 5.1(b), wobei R der Abstand zwischen den schwereren Atomen im Falle von $(\text{HF})_2$ und $(\text{CO})_2$ ist. Die unterschiedlichen Geometrien für die Dimere $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{NH}_3)_2$ und $(\text{CH}_4)_2$ sind in den Abbildungen 5.2 und 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.1: Monomer Geometrien

Molecule	r [a_0]	θ [$^\circ$]
HF	1.722	
CO	2.132	
H_2	1.400	
H_2O	1.836	104.69
NH_3	1.913	106.67
CH_4	2.061	109.47

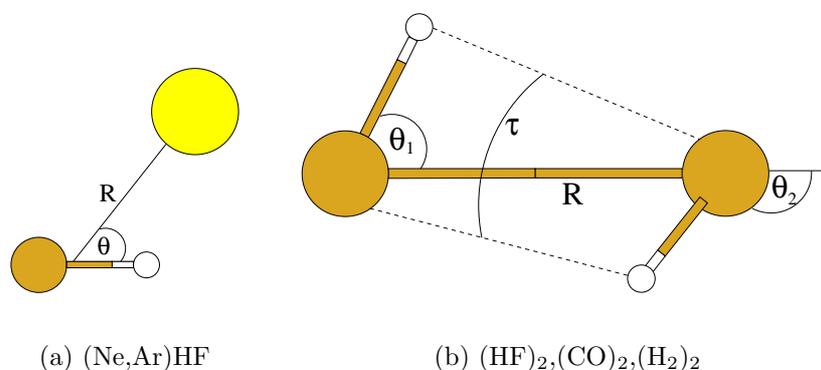


Abbildung 5.1: Interne Dimer Koordinaten (3- und 4-atomige Dimere)

Tabelle 5.2: Dimer Geometrien für die 2- bis 4-atomigen Dimere (siehe Abb.5.1 für eine Erläuterung der Parameter)

Dimer		R [a ₀]	θ_1 [°]	θ_2 [°]	τ [°]	
He ₂		4.5 – 6.5				
Ne ₂		4.5 – 7.0				
Ar ₂		4.5 – 8.0				
NeAr		5.0 – 9.0				
NeHF	I	5.5 – 8.0	0.0			
	II	5.5 – 8.0	45.0			
	III	5.5 – 8.0	90.0			
	IV	5.5 – 8.0	135.0			
	V	5.5 – 8.0	180.0			
ArHF	I	6.0 – 10.0	0.0			
	II	6.0 – 10.0	45.0			
	III	6.0 – 10.0	90.0			
	IV	6.0 – 10.0	135.0			
	V	6.0 – 10.0	180.0			
(H ₂) ₂	I	4.0 – 6.5	0.0	180.0	0.0	
	II	4.0 – 6.5	90.0	135.0	0.0	
	III		4.06	9.93	80.07	0.0
			5.05	7.97	82.03	0.0
			6.54	6.15	83.85	0.0
(HF) ₂	I	5.2138	5.5	68.0	0.0	
	II	4.1476	51.9	128.1	0.0	
	III	5.3479	0.0	0.0	0.0	
	IV	5.2	107.8	107.8	78.0	
	(CO) ₂	I	9.58	37.24	142.76	0.0
II		6.14	237.15	57.15	0.0	
III		8.00	135.0	225.0	0.0	
IV		9.26	84.33	174.33	0.0	
V		6.65	82.10	7.90	0.0	

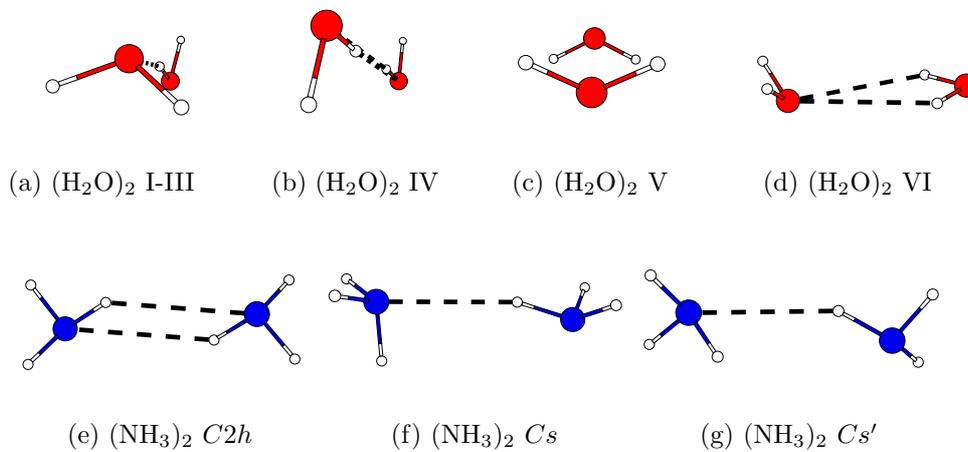


Abbildung 5.2: Geometrien für das Wasser- und Ammoniakdimer (vgl. Tabelle 5.3)

Tabelle 5.3: Dimer Geometrien für die 6- bis 10-atomigen Dimere (siehe Abb.5.2 und 5.3; Koordinaten in a.u.)

Dimer	Atom	x	y	z	Dimer	Atom	x	y	z			
$(\text{H}_2\text{O})_2$ II ^a	O1	0.0	0.0	0.0	$(\text{CH}_4)_2$ II	C1	0.0	0.0	0.0			
	H1	0.0	0.0	1.836060		H1	-2.061	0.0	0.0			
	H2	1.776040	0.0	-0.465604		H2	0.687	0.0	1.943129			
	O2	-0.660554	0.0	4.595777		H3	0.687	-1.682799	-0.971565			
	H3	-1.658210	-1.453630	5.108377		H4	0.687	1.682799	-0.971565			
	H4	-1.658210	1.453630	5.108377		C2	8.0	0.0	0.0			
	IV	O1	0.0	0.0		0.0	H5	9.189919	0.0	1.682799		
		H1	0.076587	0.0		1.834502	H6	9.189919	0.0	-1.682799		
		H2	1.755114	0.0		-0.539294	H7	6.810081	-1.682799	0.0		
		O2	0.0	0.0		6.614040	H8	6.810081	1.682799	0.0		
		H3	-0.076587	0.0		4.779538	III	C1	0.0	0.0	0.0	
		H4	-1.755114	0.0		7.153334		H1	1.189919	0.0	1.682799	
		V	O1	0.0		0.0		0.0	H2	1.189919	0.0	-1.682799
			H1	1.453647		-0.915850		-0.647604	H3	-1.189919	-1.682799	0.0
	H2		-1.453647	-0.915850		-0.647604		H4	-1.189919	1.682799	0.0	
	O2		0.0	0.0		5.58		C2	8.0	0.0	0.0	
H3	1.453647		0.915850	6.227604	H5	9.189919		0.0	1.682799			
H4	-1.453647		0.915850	6.227604	H6	9.189919		0.0	-1.682799			
VI	O1		0.0	0.0	0.0	H7	6.810081	-1.682799	0.0			
	H1		1.453647	-0.915850	-0.647604	H8	6.810081	1.682799	0.0			
	H2	-1.453647	-0.915850	-0.647604	IV	C1	0.0	0.0	0.0			
	O2	0.0	0.0	5.58		H1	-2.061	0.0	0.0			
	H3	-1.453647	0.0	4.458317		H2	0.687	0.0	1.943129			
	H4	1.453647	0.0	4.458317		H3	0.687	-1.682799	-0.971565			
	$(\text{NH}_3)_2$ C _{2h}	N1	0.098727	0.0		-3.021949	H4	0.687	1.682799	-0.971565		
		H1	-1.190316	0.0		-1.608199	C2	8.0	0.0	0.0		
H2		-0.271909	-1.534653	-4.102595		H5	5.939	0.0	0.0			
H3		-0.271909	1.534653	-4.102595		H6	8.687	0.0	-1.943129			
N2		-0.098727	0.0	3.021949	H7	8.687	1.682799	0.971565				
H4		1.190316	0.0	1.608199	H8	8.687	-1.682799	0.971565				
H5		0.271909	-1.534653	4.102595	V	C1	0.0	0.0	0.0			
H6		0.271909	1.534653	4.102595		H1	-2.061	0.0	0.0			
C _s		N1	0.117395	0.0		-3.181583	H2	0.687	0.0	1.943129		
		H1	-0.336936	0.0		-1.323115	H3	0.687	-1.682799	-0.971565		
		H2	-0.725587	-1.534653		-3.952645	H4	0.687	1.682799	-0.971565		
		H3	-0.725587	1.534653		-3.952645	C2	-8.0	0.0	0.0		
		N2	-0.055046	0.0		3.052128	H5	-6.810081	0.0	1.682799		
		H4	1.839475	0.0		2.785450	H6	-6.810081	0.0	-1.682799		
		H5	-0.458843	-1.534653	4.120827	H7	-9.189919	-1.682799	0.0			
		H6	-0.458843	1.534653	4.120827	H8	-9.189919	1.682799	0.0			
C' _s	N1	0.107274	0.0	-3.078265	VI	C1	0.0	0.0	0.0			
	H1	-0.843381	0.0	-1.417972		H1	-2.061	0.0	0.0			
	H2	-0.489547	-1.534653	-4.052411		H2	0.687	0.0	1.943129			
	H3	-0.489547	1.534653	-4.052411		H3	0.687	-1.682799	-0.971565			
	N2	-0.085703	0.0	3.022501		H4	0.687	1.682799	-0.971565			
	H4	1.514996	0.0	1.974681		C2	-8.0	0.0	0.0			
	H5	0.003819	-1.534653	4.161424		H5	-5.939	0.0	0.0			
	H6	0.003819	1.534653	4.161424		H6	-8.687	0.0	-1.943129			
$(\text{CH}_4)_2$ I	C1	0.0	0.0	0.0	H7	-8.687	-1.682799	0.971565				
	H1	-2.061	0.0	0.0	H8	-8.687	1.682799	0.971565				
	H2	0.687	0.0	1.943129								
	H3	0.687	-1.682799	-0.971565								
	H4	0.687	1.682799	-0.971565								
	C2	7.5	0.0	0.0								
	H5	9.561	0.0	0.0								
	H6	6.813	0.0	-1.943129								
	H7	6.813	-1.682799	0.971565								
	H8	6.813	1.682799	0.971565								

^a Orientierungen der Monomere bei den Geometrien I und III identisch, jedoch O-O Abstände von 4.64 bzw. 6.53 a₀

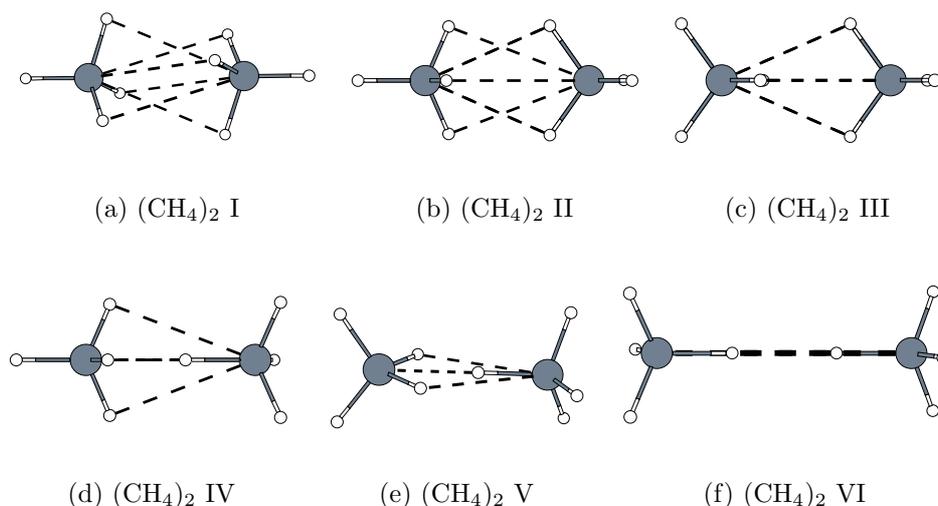


Abbildung 5.3: Geometrien für das Methandimer (vgl. Tabelle 5.3)

Diese Auswahl aus sehr schwach (z.B. He_2) und sehr stark (z.B. $(\text{HF})_2$) wechselwirkenden Dimeren und die Berücksichtigung von unterschiedlichen intermolekularen Anordnungen beinhaltet ein umfassendes Spektrum aus verschiedenen Arten von intermolekularen Wechselwirkungen, und liefert damit einen guten Überblick über die Genauigkeit der BO-Wechselwirkungsbeiträge im Vergleich zu den üblichen SAPT Beiträgen, hier bezeichnet als $E_{pol}^{(1)}(\text{MP3}_{resp})$ und $E_{exch}^{(1)}(\text{CCSD})$.

Die verwendeten Monomer-Basissätze sind die augmentierten korrelationskonsistenten Doppel- bis Quadrupel-zeta Basissätze von Dunning *et al.* (aug-cc-pVXZ, X=D,T,Q) [297]. Darüber hinaus wurden vier unterschiedliche Dimer Subbasissätze benutzt, namentlich der monomerzentrierte Basissatz (MCBS), der dimerzentrierte Basissatz (DCBS), ein dimerzentrierter Basissatz ohne die höheren Drehimpulsfunktionen des jeweils anderen Monomers aber mit zusätzlichen *Midbond*-Funktionen [298, 299] (MC+BS), und schließlich ein dimerzentrierter Basissatz, welcher mit zusätzlichen *Midbond*-Funktionen augmentiert ist (DC+BS). Im Falle der Doppel-zeta Basis wurde dabei ein unkontrahierter Satz [3s2p1d] von *Midbond*-Funktionen mit den Exponenten s:0.553063,0.250866,0.117111 / p:0.392,0.142 / d:0.328 gewählt und im Falle der beiden größeren Basissätze wurde zu diesem Satz eine zusätzliche f-Funktion mit dem Exponenten 0.372 hinzugefügt. Die Nützlichkeit einer solchen Unterteilung des Dimerbasissatzraumes und ihre Anwendung zur Berechnung von verschiedenen Wechselwirkungsbeiträgen innerhalb der MB-SAPT Methode ist Gegenstand von verschiedenen Veröffentlichungen gewesen [300, 301].

Eine Gesamtübersicht über alle untersuchten Systeme und die entsprechenden Basissätze, mit denen sie berechnet wurden, gibt die Abbildung 5.4.

Aufgrund des großen Bereiches an unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien werden die verschiedenen Methoden in Abbildung 5.4 in einer logarithmischen Korrelationsauftragung miteinander verglichen. Im Falle der Coulombenergien wurden hierzu die Absolutbeträge verwen-

Tabelle 5.4: Überblick über die untersuchten Systeme

Subbasis	Basis	He ₂	Ne ₂	Ar ₂	NeAr	(H ₂) ₂	NeHF	ArHF	(HF) ₂	(H ₂ O) ₂	(NH ₃) ₂	(CH ₄) ₂	(CO) ₂
MC	D	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
	T	•	•	•	•	•	•	•	•	•			•
	Q	•	•	•	•	•							
MC+		•	•	•		•			•				
		•	•	•					•				
		•	•	•									
DC		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
		•	•	•	•	•	•	•	•	•			•
		•	•	•	•	•							
DC+		•	•	•		•	•	•	•	•	•		
		•	•	•		•	•	•	•	•			
		•	•	•		•							

det.

Eine erste Betrachtung der vier Diagramme in Abbildungen 5.4 zeigt, daß in den Diagrammen 5.4(a) und 5.4(b) einige Punkte eine größere Streuung aufweisen, was sich mehr in Abbildung 5.4(a) bemerkbar macht. Diese Punkte stammen alle von den NeHF und ArHF Dimer-Systemen im aug-cc-pVDZ Basissatz und sind durch den Einfluß eines Basissatzsuperpositionsfehlers (BSSE) höherer Ordnung [302, 303] zu erklären. Die Herkunft dieses Fehlers kann durch die Verformung der Elektronendichte eines Monomers durch die *Midbond*-Funktionen interpretiert werden und ist in einer Reihe von Veröffentlichungen untersucht worden [302, 304, 305]. Offensichtlich führen die *Midbond*-Funktionen bei denjenigen NeHF und ArHF Geometrien, in denen die Monomere einen größeren Abstand voneinander haben, zu einem unregelmäßigen Profil der Elektronendichte in der *Midbond*-Region, so daß in diesem Falle sogar unphysikalische, repulsive Coulombenergien zu beobachten sind. Eine Behebung dieses Problems ist dadurch zu erreichen, daß man größere (*even tempered*) Monomerbasissätze benutzt, da damit der asymptotische Bereich der Elektronendichte besser beschrieben werden kann. Es ist auffällig, daß dieses Problem nicht die Austauschenergie betrifft, welche nicht durch die Elektronendichte, sondern die Dichtematrizen der Monomere beschrieben wird. In der Tat hat sich herausgestellt, daß die Benutzung von *Midbond*-Funktionen sehr wichtig zur Beschreibung von Austauschwechselwirkungen zwischen zwei Molekülen ist [300]. Es ist offensichtlich, daß die entsprechenden vom BSSE höherer Ordnung behafteten Systeme schlecht für einen direkten Vergleich von verschiedenen Methoden geeignet sind, weshalb die gleiche Auftragung wie in Abbildung 5.4 nur für die Werte aus den MCBS-Rechnungen wiederholt wurde (siehe Abbildung 5.5). Ein Vergleich mit Abbildung 5.4 zeigt deutlich, daß die Werte mit einer größeren Streuung nicht mehr auftauchen und daß alle Werte sich nun in einem kleineren Energiebereich befinden.

Die Diagramme in den Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen deutlich, daß die mit der Brueckner Referenzdeterminante (bezeichnet als BR) berechneten intermolekularen Wechselwirkungsbei-

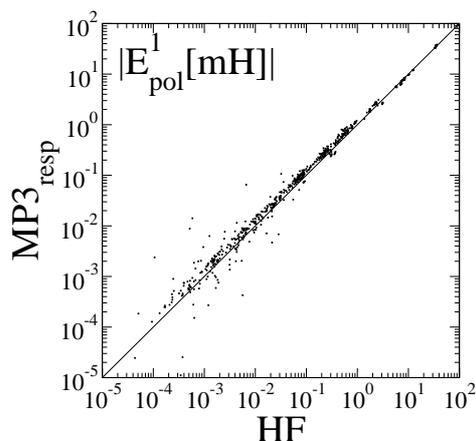
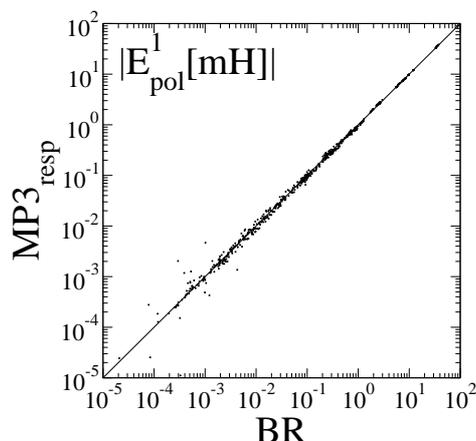
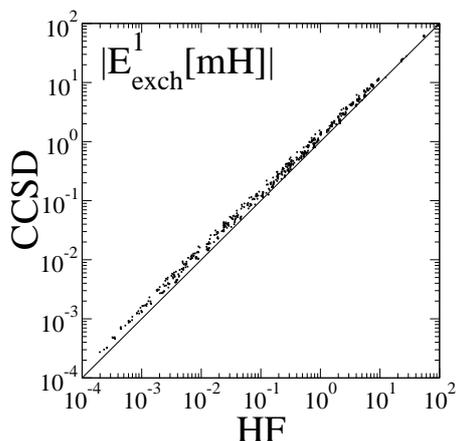
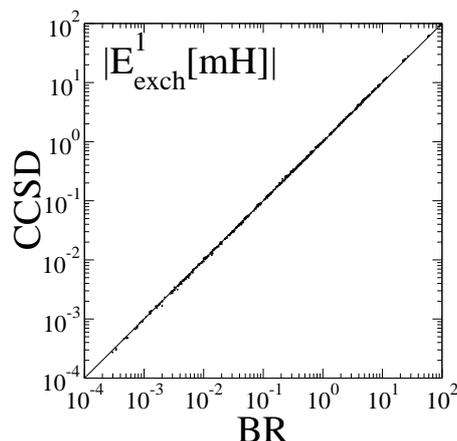
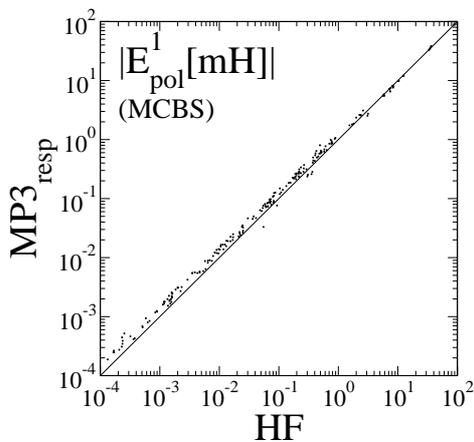
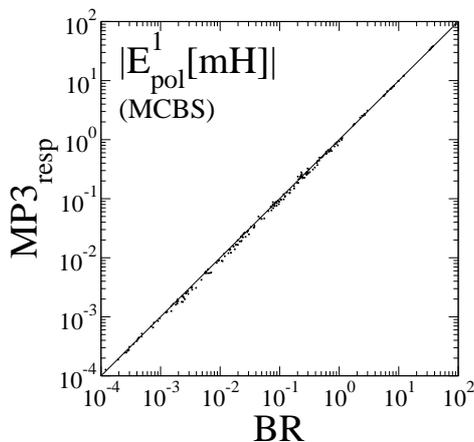
(a) HF \leftrightarrow MP3_{resp}(b) BR \leftrightarrow MP3_{resp}(c) HF \leftrightarrow CCSD(d) BR \leftrightarrow CCSD

Abbildung 5.4: Vergleich der verschiedenen Methoden für alle berechneten Systeme/Geometrien (siehe Tabelle 5.2) und allen entsprechenden (Sub-)Basissätzen (siehe Tabelle 5.4)

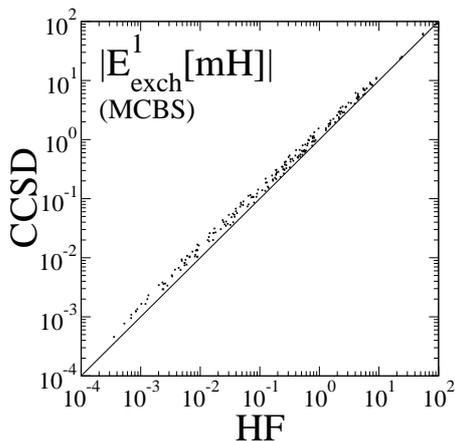
träge in einer vernünftigen Übereinstimmung mit den MP3_{resp} und CCSD Werten sind, wobei dieses mehr für die Austauschbeiträge zutrifft, während die $E_{pol}^{(1)}(\text{MP3}_{resp})$ Werte in der MCBS Basis in der Regel ein wenig übertrieben werden (siehe Abbildung 5.5(b)). Auf der anderen Seite zeigen die Diagramme 5.5(a) und 5.5(c), daß Hartree-Fock die Elektrostatik- und Austauschbeiträge jeweils deutlich untertreibt. Dieses Ergebnis demonstriert anschaulich, daß es möglich ist, bereits mit einer einzelnen Brueckner Determinante große Teile des Korrelationseffektes von Coulomb- und Austauschenergien wiedergeben zu können. Die Tatsache, daß im Falle der elektrostatischen Wechselwirkung eine weniger gute Übereinstimmung gefunden wird, mag daran liegen, daß hier eher die MP3 Methode Schwierigkeiten hat, den zugrunde liegenden wahren Korrelationseffekt zu erfassen und daß auf der anderen Seite sicherlich die Verwandtschaft der



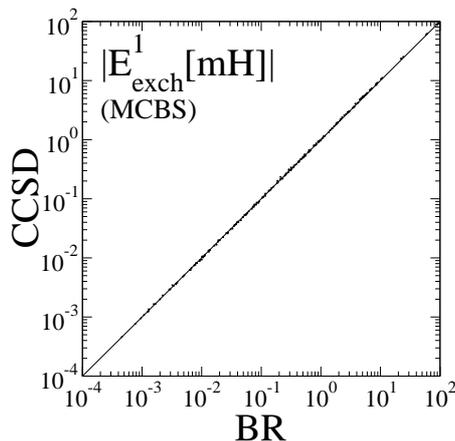
(a) HF \leftrightarrow MP3_{resp}



(b) BR \leftrightarrow MP3_{resp}



(c) HF \leftrightarrow CCSD



(d) BR \leftrightarrow CCSD

Abbildung 5.5: Vergleich der verschiedenen Methoden für alle berechneten Systeme/Geometrien (siehe Tabelle 5.2) in der MCBS Basis

Methoden $\text{BOX} \leftrightarrow \text{BCCD} \leftrightarrow \text{CCSD}$ enger ist als die von $\text{BOX} \leftrightarrow \text{MP3}$. Inwieweit man mit der MP3 Methode oder BOX elektrische Eigenschaften erster Ordnung aus CCSD(T) *finite-field* Rechnungen reproduzieren kann, wird in Abschnitt 5.3 untersucht.

5.2 Die Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungsenergiebeiträgen 2.Ordnung mit der Brueckner Determinante

Zur Berechnung von Induktions- und Dispersionsenergien und deren entsprechenden Austauschbeiträge mit dem Brueckner Ansatz benötigt man die statischen und dynamischen *Response*-Funktionen, welche durch Lösen der *BCC-Response* Gleichungen [187, 188] oder vorzugsweise aus einer *Response*-Theorie, welche auf einem entsprechenden *Optimized Coupled-Cluster Doubles* Ansatz basiert [184], gewonnen werden können. Eine Alternative hierzu besteht in einer Störentwicklung dieser Terme, ausgehend von den Brueckner Orbitalen und den entsprechenden Orbitalenergien aus den Monomerrechnungen. Die letzte Variante soll in diesem Abschnitt in nullter Ordnung untersucht werden, d.h. es werden einfach die entsprechenden kanonischen BOs und deren Orbitalenergien anstelle der Hartree-Fock Orbitale und Orbitalenergien zur Berechnung der *ungekoppelten* Wechselwirkungsbeiträge zweiter Ordnung verwendet. Da eine gewisse Willkür in der Wahl der Diagonalböcke der Brueckner Fock-Matrix liegt (siehe Abschnitt 2.3.2), wurden zwei Varianten ausgewählt: in der einen wurden die Diagonallöcke der Hartree-Fock Fock-Matrix verwendet (f) [26], und in der anderen die Diagonallöcke der HF Fock-Matrix mit zusätzlichen Korrelationstermen (f+c) [29]. Die exakten Induktionsenergien für die Brueckner-Referenzdeterminantenwellenfunktion wurden mit Hilfe der *finite-field* Methode als erste Ableitung der induzierten Felder der Monomere gewonnen, d.h. es wurden die *Response*-Effekte auf die Störung des effektiven Feldes des jeweils anderen Monomers berücksichtigt (welche mit den Dichtematrizen aus der entsprechenden Brueckner Determinante berechnet wurden).

Zum Test des ungekoppelten BO-Ansatzes in zweiter intermolekularer Ordnung wurde eine Untermenge der Dimersysteme aus Tabelle 5.2 ausgewählt, namentlich He_2 , Ne_2 , Ar_2 , NeAr , NeHF , ArHF , $(\text{H}_2)_2$, $(\text{HF})_2$ und $(\text{H}_2\text{O})_2$. Die internuklearen Abstände für die Edelgasdimere wurden in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes gewählt: 5.5 (He_2), 6.0 (Ne_2), 7.0 (Ar_2) und $6.5 a_0$ (NeAr). Bei NeHF und ArHF wurde jeweils der Abstand von 6.0 bzw. 7.0 a_0 zwischen jeweils dem Edelgasatom und dem Massenzentrum des HF Moleküls gewählt. Für diese Dimere wird die lineare Anordnung Eg-HF als Geometrie I, die T-förmige Anordnung als Geometrie II und die lineare Anordnung Eg-FH als Geometrie III bezeichnet. Im Falle des Wasserstoffmoleküldimers werden nur planare Strukturen mit einem Abstand der Massenzentren von 5.0 a_0 betrachtet. Hier bezeichnet die Geometrie I eine lineare Anordnung aller vier Wasserstoffatome, Geometrie II eine Struktur mit parallelen Wasserstoffmolekülen und Geometrie III die T-förmige Anordnung. Im Falle des Fluorwasserstoffdimers ist Geometrie I die absolute Minimumsgeometrie aus Lit.[243], während die Geometrien II, III und IV den C_{2h} und $C_{\infty v}$ Übergangsstrukturen bzw. der 'magischen' Orientierung (mit einem F-F Abstand von 5.2 a_0) aus Lit.[306] entsprechen. Schließlich entsprechen die Wasserdimergeometrien I, II und III einer relativen Orientierung der (schwingungsgemittelten) Monomere wie in der absoluten

Minimumsgeometrie aus Lit.[307], mit O-O Abständen von 4.64, 5.58 und 6.53 a_0 . Geometrie IV ist eine C_s Struktur, in der ein *lone-pair* eines Wassermoleküls in die Mitte zwischen den Wasserstoffatomen des anderen Wassermoleküls zeigt ($R_{O-O}=5.58 a_0$). Die Geometrien V und VI bezeichnen diejenigen C_{2v} Strukturen, in denen zwei Wasserstoffe ($R_{O-O}=6.61 a_0$) oder zwei ungebundene Elektronenpaare ($R_{O-O}=5.58 a_0$) aufeinander zeigen. Diese sechs Geometrien für das Wasserdimer wurden einer Untersuchung über den Einfluß von *Bond*-Funktionen auf die Wasserdimer Wechselwirkungsenergie entnommen [301]. Im Falle der Edelgasdimere und dem Wasserstoffmoleküldimer wurden die vollen dimerzentrierten Basissätze, bestehend aus den aug-cc-pVQZ Atombasisfunktionen benutzt, während die anderen Dimere mit einer aug-cc-pVTZ DCBS Basis beschrieben wurden.

Die Brueckner Coupled-Cluster Rechnungen wurden mit dem Quantenchemieprogramm Molpro [308, 28] durchgeführt, wobei alle Elektronen korreliert wurden. Bei den *finite-field* Rechnungen wurden die Feldstärken jeweils in der Weise eingestellt, daß die Induktionsenergien von Hartree-Fock auf jeweils vier signifikante Stellen mit denen aus einer entsprechenden *Coupled Perturbed* Hartree-Fock Rechnung übereinstimmten. Zur Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungsbeiträge ist das SAPT Programm von Jeziorski und Mitarbeitern [309] benutzt worden.

Die Induktions-, Dispersions- bzw. deren Austauschbeiträge sind in den Tabellen 5.5 bis 5.8 gezeigt. Die Werte für $HF_{(resp)}$ (*resp*: gekoppelte Werte, d.h. mit der *Coupled Perturbed* HF-Methode berechnet) und MP2 sind aus einer gewöhnlichen MB-SAPT Rechnung entnommen worden. Dabei ist anzuführen, daß in der gegenwärtigen Implementierung keine Korrelationskorrektur zu der Austauschdispersionsenergie existiert, so daß sich hier der Vergleich auf die *uncoupled* HF Werte beschränkt. In Tabelle 5.5 sind in der letzten Spalte zusätzlich noch die BO-Induktionsenergien aus den *finite-field* Rechnungen angegeben.

Die Tabelle 5.5 zeigt, daß der Korrelationseffekt $E_{ind}^{(2)}(MP2) - E_{ind}^{(2)}(HF_{resp})$ in der Regel negativ ist, d.h. die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation führt zu einer attraktiveren Induktionswechselwirkung. Ein anderer Trend, welcher aus Tabelle 5.5 ersichtlich wird, ist das Verhältnis zwischen *coupled* (Spalte: HF) und *uncoupled* (Spalte: HF_{resp}). Es zeigt sich, daß die HF_{resp} Werte in allen Fällen negativer als die HF Werte sind. Dieses läßt sich besonders beobachten bei dem System $(H_2O)_2/I$, in welchem ein verkürzter intermolekularer Abstand vorliegt. Betrachtet man nun die Werte für BO(f), so sieht man, daß diese in den meisten Fällen weder die HF_{resp} noch die MP2 Werte reproduzieren können. Dieses zeigt, daß die Berücksichtigung von *Response*-Effekten bei der Induktionsenergie von entscheidender Bedeutung ist. Vergleicht man nämlich die BO(f) Werte mit den ungekoppelten HF Werten, so findet man durchaus in der Regel eine Verbesserung, in dem Sinne, daß die Energien negativer werden. Es liegt also die Vermutung nahe, daß zumindest der Korrelationseffekt durch die BO(f) Werte wiedergegeben wird. In der Tat findet man bei Vergleichen der Differenzen $E_{ind}^{(2)}(MP2) - E_{ind}^{(2)}(HF_{resp})$ auf der einen Seite und $E_{ind}^{(2)}(BO(f)) - E_{ind}^{(2)}(HF)$ auf der anderen Seite in vielen Fällen noch relativ gute Übereinstimmungen, z.B.: $NeHF/I \rightarrow -0.0331$ mH gegenüber -0.0299 mH, $(HF)_2 \rightarrow -0.68$ mH

Tabelle 5.5: B-SAPT: Induktionsenergiebeiträge $E_{ind}^{(2)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	HF _{resp}	MP2	BO(f)	BO(f+c)	BO _{resp}
He ₂		-0.00097	-0.00106	-0.00111	-0.00104	-0.00103	-0.00115
Ne ₂		-0.0139	-0.0151	-0.0228	-0.0209	-0.0202	-0.0237
Ar ₂		-0.263	-0.299	-0.321	-0.276	-0.263	-0.314
NeAr		-0.0896	-0.0990	-0.112	-0.0993	-0.0955	-0.111
NeHF	I	-0.358	-0.427	-0.493	-0.398	-0.380	-0.495
	II	-0.0694	-0.0779	-0.111	-0.0993	-0.0956	-0.116
	III	-0.0411	-0.0461	-0.0543	-0.0464	-0.0448	-0.0535
ArHF	I	-0.505	-0.579	-0.582	-0.503	-0.471	-0.588
	II	-0.0815	-0.0903	-0.108	-0.098	-0.0934	-0.112
	III	-0.0725	-0.0781	-0.0767	-0.07105	-0.0675	-0.0775
(H ₂) ₂	I	-0.402	-0.500	-0.487	-0.380	-0.368	-0.470
	II	-0.0834	-0.0996	-0.0944	-0.0751	-0.0729	-0.0893
	III	-0.0442	-0.0539	-0.0512	-0.0400	-0.0387	-0.0481
(HF) ₂	I	-3.24	-3.91	-4.55	-3.60	-3.43	-4.52
	II	-2.03	-2.49	-3.17	-2.51	-2.38	-3.25
	III	-2.07	-2.38	-2.66	-2.19	-2.09	-2.61
	IV	-0.800	-0.922	-1.25	-1.06	-1.01	-1.28
(H ₂ O) ₂	I	-20.8	-25.1	-28.4	-22.4	-21.4	-27.9
	II	-3.38	-4.11	-4.71	-3.72	-3.52	-4.68
	III	-0.685	-0.844	-0.958	-0.755	-0.708	-0.960
	IV	-1.87	-2.25	-2.80	-2.25	-2.13	-2.76
	V	-2.00	-2.54	-2.82	-2.13	-1.98	-2.84
	VI	-1.09	-1.24	-1.52	-1.30	-1.24	-1.53

Tabelle 5.6: B-SAPT: Austauschinduktionsenergiebeiträge $E_{exch-ind}^{(2)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	HF _{resp}	MP2	BO(f)	BO(f+c)
He ₂		0.00075	0.00088	0.00092	0.00082	0.00079
Ne ₂		0.0140	0.0154	0.0232	0.0211	0.0203
Ar ₂		0.258	0.294	0.315	0.270	0.257
NeAr		0.0914	0.102	0.116	0.101	0.0969
NeHF	I	0.123	0.141	0.163	0.160	0.153
	II	0.0566	0.0631	0.0898	0.0878	0.0844
	III	0.0254	0.0277	0.0326	0.0332	0.0320
ArHF	I	0.106	0.129	0.130	0.124	0.117
	II	0.0496	0.055	0.0660	0.0690	0.066
	III	0.0315	0.0340	0.0334	0.0369	0.0356
(H ₂) ₂	I	0.156	0.218	0.212	0.147	0.139
	II	0.0574	0.0759	0.0719	0.0519	0.0494
	III	0.0186	0.0248	0.0236	0.0169	0.0159
(HF) ₂	I	1.50	1.83	2.133	1.86	1.77
	II	1.27	1.55	1.97	1.73	1.64
	III	0.794	0.935	1.05	0.956	0.915
	IV	0.637	0.731	0.988	0.899	0.861
(H ₂ O) ₂	I	12.9	16.3	18.4	14.5	13.7
	II	1.76	2.18	2.50	2.10	1.99
	III	0.230	0.281	0.319	0.298	0.281
	IV	1.35	1.64	2.04	1.74	1.64
	V	0.672	0.885	0.979	0.774	0.717
	VI	0.727	0.814	0.998	0.958	0.915

Tabelle 5.7: B-SAPT: Dispersionsenergiebeiträge $E_{disp}^{(2)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	MP2	BO(f)	BO(f+c)
He ₂		-0.0566	-0.0707	-0.0574	-0.0559
Ne ₂		-0.162	-0.201	-0.177	-0.169
Ar ₂		-1.09	-1.036	-1.09	-1.01
NeAr		-0.408	-0.448	-0.425	-0.402
NeHF	I	-0.510	-0.648	-0.568	-0.539
	II	-0.270	-0.336	-0.300	-0.286
	III	-0.260	-0.306	-0.279	-0.266
ArHF	I	-0.716	-0.810	-0.763	-0.714
	II	-0.412	-0.454	-0.438	-0.412
	III	-0.405	-0.422	-0.419	-0.393
(H ₂) ₂	I	-1.56	-1.807	-1.54	-1.48
	II	-0.904	-1.072	-0.865	-0.831
	III	-0.520	-0.619	-0.503	-0.482
(HF) ₂	I	-2.56	-3.15	-2.80	-2.66
	II	-2.22	-2.80	-2.488	-2.36
	III	-1.98	-2.36	-2.13	-2.02
	IV	-1.37	-1.71	-1.53	-1.45
(H ₂ O) ₂	I	-11.9	-13.1	-12.5	-11.87
	II	-3.69	-4.31	-3.95	-3.71
	III	-1.25	-1.51	-1.35	-1.26
	IV	-3.01	-3.60	-3.30	-3.10
	V	-2.21	-2.67	-2.37	-2.21
	VI	-1.89	-2.22	-2.05	-1.93

Tabelle 5.8: B-SAPT: Austauschdispersionsenergiebeiträge $E_{exch-disp}^{(2)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	BO(f)	BO(f+c)
He ₂		0.00156	0.00163	0.00159
Ne ₂		0.00497	0.00669	0.00635
Ar ₂		0.0732	0.0746	0.0695
NeAr		0.0222	0.0246	0.0233
NeHF	I	0.0325	0.0412	0.0392
	II	0.0143	0.0199	0.0190
	III	0.00926	0.0114	0.0109
ArHF	I	0.0365	0.0423	0.0398
	II	0.0190	0.0231	0.0217
	III	0.0144	0.0158	0.0148
(H ₂) ₂	I	0.174	0.171	0.166
	II	0.112	0.104	0.100
	III	0.0471	0.0446	0.0429
(HF) ₂	I	0.381	0.451	0.429
	II	0.338	0.426	0.404
	III	0.225	0.259	0.246
	IV	0.193	0.246	0.233
(H ₂ O) ₂	I	2.90	3.13	2.96
	II	0.644	0.726	0.684
	III	0.128	0.152	0.142
	IV	0.524	0.626	0.588
	V	0.206	0.236	0.224
	VI	0.318	0.377	0.353

gegenüber -0.48 mH. Mit dem Unterschied, daß hier *Response*- und Korrelationseffekte in der Regel repulsiv sind, läßt sich gleiches auch beobachten für die Austauschinduktionsenergie, d.h. für die Differenzen $E_{exch-ind}^{(2)}(\text{MP2}) - E_{exch-ind}^{(2)}(\text{HF}_{resp})$ und $E_{exch-ind}^{(2)}(\text{BO}(f)) - E_{exch-ind}^{(2)}(\text{HF})$, z.B.: NeAr \rightarrow 0.014 mH gegenüber 0.0096 mH, $(\text{H}_2\text{O})_2/\text{II} \rightarrow$ 0.32 mH gegenüber 0.34 mH.

Die BO(f+c) Werte für die Induktions- und Austauschinduktionsenergien sind eine Verschlechterung gegenüber den BO(f) Werten, da sie in allen Fällen vom Betrag nach kleiner als die entsprechenden BO(f) Werte für $E_{ind}^{(2)}$ und $E_{exch-ind}^{(2)}$ sind, und damit zu einer Dämpfung des zugrunde liegenden Korrelationseffektes führen. Der Grund hierfür ist elementar (vgl. Abschnitt 2.3.2): die Hinzunahme der Korrelationsterme in die Diagonalblöcke der Brueckner Fock-Matrix führt zu einer Vergrößerung des HOMO-LUMO Abstandes und entsprechend weiterer ungekoppelter Übergänge (Orbitalenergieunterschiede). Da diese in den störungstheoretischen Formulierungen für die Wechselwirkungsbeiträge in zweiter Ordnung im Nenner auftauchen, führt dieses zu einer Verkleinerung des absoluten Betrages für die einzelnen Terme.

Ein Vergleich der BO_{resp} Induktionsenergien aus der letzten Spalte in Tabelle 5.5 mit den entsprechenden MP2 Werten zeigt eine außerordentlich gute Übereinstimmung mit Abweichungen im Prozentbereich. Damit zeigt sich, daß im Grunde sowohl die Korrelationseffekte, als auch die *Response*-Effekte in einem echten *Response*-Formalismus für die BCCD Methode bereits mit einer hohen Genauigkeit durch die induzierte Verformung der Elektronendichte einer einzelnen Brueckner Determinante beschrieben werden können.

Bezüglich der Dispersionsenergien, welche in Tabelle 5.7 gezeigt sind, gelten die gleichen Relationen, wie bei der Induktionsenergie, d.h. der Elektronenkorrelationseffekt führt in der Regel zu einer betragsmäßigen Vergrößerung dieses Beitrages (vgl. Spalte 'HF' mit Spalte 'MP2' in Tabelle 5.7). Da anders als bei den Induktionsenergien die *Response*-Effekte nicht, bzw. nur indirekt durch die störungstheoretische Erfassung einzelner *Response*-Diagramme in den MP2 Werten berücksichtigt sind, ist hier ein direkterer Vergleich mit den ungekoppelten BO(f,f+c) Werten möglich. Es zeigt sich in den allermeisten Fällen, daß die BO(f) Werte wenigstens etwa 40% des MP2-Korrelationseffektes wiedergeben, während die BO(f+c) Dispersionsenergien wiederum etwas schlechter sind. Damit ist die Übereinstimmung der Korrelationseffekte von MP2 und BO(f) ein wenig schlechter als bei der Induktionsenergie, was damit begründet werden kann, daß sich die zu großen Orbitalenergieunterschiede im ungekoppelten Spektrum des BO(f,f+c) Ansatzes hier noch stärker bemerkbar machen. Für die Austauschdispersionsenergie gibt es in der gegenwärtigen Implementierung von SAPT noch keine Korrelationsbeiträge, so daß nur der Vergleich mit den HF Werten bleibt. Es ist zu vermuten, daß ebenso wie bei den Induktionsbeiträgen die intramolekulare Elektronenkorrelation zu einer insgesamt repulsiveren Austauschdispersion führt. Da dieser Effekt in den meisten Fällen durch die BO(f,f+c) Werte wiedergegeben wird, ist zu vermuten, daß diese die wahre korrelierte Austauschdispersion besser beschreiben als HF.

Insgesamt läßt sich damit festhalten, daß der ungekoppelte BO Ansatz quantitativ bessere Ergebnisse zur Berechnung von Wechselwirkungsenergien zweiter Ordnung liefert als ein

ungekoppelter HF Ansatz, da er in der Lage ist, zumindest bis zu einem gewissen Grad die Elektronenkorrelationseffekte für die einzelnen Terme zu beschreiben. Dabei hängt die Güte der BO Werte in besonderer Weise von dem Orbitalenergiespektrum ab, und es ist zu erwarten, daß durch die Hinzunahme von Relaxationstermen in die Diagonalelemente der Brueckner Fock-Matrix (siehe Abschnitt 2.3.2) dieser Ansatz noch verbessert werden kann. Im Falle der Induktions- und Austauschinduktionsenergiebeiträge hat sich jedoch gezeigt, daß die Berücksichtigung der *Response*-Effekte mindestens ebenso wichtig sind, wie die Elektronenkorrelation (wengleich eine strikte Trennung beider Effekte nicht unmittelbar möglich ist (s.o.)). Um dieses Problem dennoch in einem *uncoupled* BO Ansatz in den Griff zu bekommen, könnte man die unkorrelierten *Response*beiträge durch die CPHF Werte abschätzen, so daß man etwa die Induktionsenergie in der folgenden Weise berechnet:

$$E_{ind}^{(2)}(\text{HF}_{resp} + \text{BO}_{korr}) = E_{ind}^{(2)}(\text{HF}_{resp}) + (E_{ind}^{(2)}(\text{BO}) - E_{ind}^{(2)}(\text{HF})) \quad (5.1)$$

Eine alternative Variante ist möglich für $E_{disp}^{(2)}$, wenn man die nichtentwickelte *coupled* Dispersionsenergie mit Hilfe des TDHF Verfahrens berechnet.

5.3 Coupled-Cluster Erwartungswertansätze zur Berechnung von elektrischen Eigenschaften erster Ordnung

Die langreichweitigen Coulombwechselwirkungen zwischen zwei Molekülen werden im wesentlichen durch eine Entwicklung in den Multipolen der beiden Monomere beschrieben. Daher ist eine Analyse der elektrischen Multipolmomente der Monomere ein wichtiges Indiz für die Art der elektrostatischen Wechselwirkung in einem Dimersystem. Bei kürzeren Abständen muß allerdings zusätzlich die intermolekulare Ladungsdurchdringung berücksichtigt werden, so daß allein durch eine Betrachtung der Multipolmomente der Monomere eine Aussage über die bei der Elektrostatik auftretenden Effekte nicht mehr so einfach möglich ist (vgl. Lit.[310] und [311]). Nichtsdestotrotz sind Betrachtungen der elektrischen Monomereigenschaften häufig ein erster Anhaltspunkt, wie gut eine bestimmte quantenchemische Methode die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen beschreiben kann

Aus diesem Grund sind molekulare Eigenschaften erster Ordnung mit HF- und BO-basierten Coupled-Cluster Erwartungswerten untersucht worden, wobei die Erwartungswerte jeweils bis zur zweiten Ordnung in der Wellenfunktion entwickelt wurden (siehe Abschnitt 3.1). Als Vergleich dienen dabei *finite-field* Werte aus Møller-Plesset Störungstheorie und Coupled-Cluster Rechnungen. Die Benutzung eines weiten Spektrums an Molekülen (He, Ne, Ar, H₂, HF, CO, BH, N₂, NO⁺, BeO, CuH, HCN, H₂O, NH₃, CH₃OH) und großen Basissätzen ermöglicht hierbei die Beleuchtung von Vor- und Nachteilen dieses Ansatzes.

Die Geometrien von HF, CO, N₂, NO⁺, CuH, HCN, H₂O, NH₃ und CH₃OH sind aus Lit.[96] entnommen worden. Ferner wurde für das H₂ Molekül ein Bindungsabstand von 1.4 a₀ [244], für

BH ein Bindungsabstand von 2.3289 a_0 und im Falle von BeO ein Bindungsabstand von 2.5149 a_0 [157] genommen (alles Gleichgewichtsgeometrien). In allen Fällen ist der Koordinatenursprung in das Massenzentrum des Moleküls gelegt worden. Die Berechnung der Wellenfunktionen ist mit dem Quantenchemieprogramm Molpro [308] durchgeführt worden. Im Falle von CuH und BeO sind alle Elektronen korreliert worden. Mit Ausnahme von CuH und BeO wurden die augmentierten korrelationskonsistenten X-tuple Atombasissätze von Dunning *et al.* [312] verwendet (X: 2-5). Bei CuH wurden ein (15s10p6d4f)/[6s4p3d2f] kontrahierter double-zeta und ein (18s12p7d4f2g)/[7s5p4d3f2g] kontrahierter triple-zeta Basissatz aus Lit.[96] benutzt. Für BeO wurde der nichtaugmentierte cc-pVXZ Basissatz von Dunning *et al.* [313, 297] verwendet. Im Falle von CuH und CH₃OH ist die maximale Basissatzgröße auf triple-zeta Niveau und bei BH₃ und HCN auf quadruple-zeta Niveau eingeschränkt worden. Bei den *finite-field* Rechnungen sind die Feldstärken in Abhängigkeit von den Abweichungen der HF Werte von den entsprechenden Erwartungswerten zwischen 0.00025 und 0.000025 a.u. variiert worden. Alle Energien sind bis auf zehn Stellen konvergiert worden.

In den Tabellen 5.9-5.11 werden die Ergebnisse für die Dipol-, Quadrupol- und radialen r^2 -Momente präsentiert. Im Falle der Dipol- und Quadrupolmomente sind jeweils die Hauptdrehachsenkomponenten angegeben (die Hauptdrehachse ist jeweils in die z -Achse gelegt worden). Die Werte entsprechen in allen Fällen denjenigen für den größten Basissatz (s.o.). Im folgenden werden die Resultate mit Bezug auf die CCSD(T) [16] Werte als Referenzwerte betrachtet.

In Tabelle 5.9 ist deutlich zu erkennen, daß Hartree-Fock die korrelierten Dipolmomente sowohl in positiver als auch in negativer Richtung überschätzt, während im Falle des CO Moleküls Hartree-Fock bekanntlich ein falsches Vorzeichen für das Dipolmoment liefert. Die Møller-Plesset (MP) Werte liefern deutlich bessere Resultate für das Dipolmoment. Für die drei Methoden MP2, MP3 und MP4(SDQ) liefert erstaunlicherweise (mit Ausnahme von drei Molekülen, nämlich CO, NO⁺ und BH) immer MP2 die besten Näherungen für die CCSD(T) Resultate. Dagegen bekommt man mit MP3 immer die schlechtesten Ergebnisse, so daß man ein oszillierendes Verhalten mit aufsteigender Störordnung findet. Die MP4 Dipolmomente sind augenscheinliche Verbesserungen zu den MP4(SDQ) Werten, da in den meisten Fällen die CCSD(T) Werte mit bis zu wenigen Prozent Abweichungen reproduziert werden können (z.B. HCN: 0.17%). Jedoch, in Fällen wo der Korrelationseffekt groß ist, wie etwa bei CO, NO⁺, CuH und BeO, können die MP4 Werte schlechter werden als die entsprechenden MP2 oder MP4(SDQ) Werte, z.B. wird bei CuH der Korrelationseffekt um nahezu 50% überschätzt. Erstaunlicherweise erhält man mit der CCSD Methode keine Verbesserung gegenüber den MP Werten, und die Dipolmomente liegen häufig dicht bei den MP4(SDQ) Resultaten. Die einzige Ausnahme hierzu ist das BH Molekül, wo die Gesamtdifferenz zum CCSD(T) Dipolmoment -0.0009 a.u. bei CCSD und -0.041 a.u bei MP4 entspricht. Vor diesem Hintergrund sollte man bedenken, daß bei der Betrachtung der Erwartungswerte, welche hier auf Doppelanregungsbeiträge beschränkt sind, ein Vergleich mit den CCSD Werten am angemessensten ist. Allerdings

Tabelle 5.9: Dipolmomente / μ_z (in a.u.)

Molekül	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4	CCSD	CCSD(T)	BO	\langle CCSD \rangle	\langle BCCD \rangle
HF	0.756	0.711	0.721	0.713	0.703	0.715	0.707	0.718	0.703	0.704
H ₂ O	-0.779	-0.732	-0.743	-0.735	-0.723	-0.737	-0.728	-0.743	-0.726	-0.728
NH ₃	0.636	0.601	0.608	0.604	0.594	0.604	0.596	0.610	0.599	0.600
CO	0.104	-0.107	-0.013	-0.039	-0.084	-0.022	-0.045	-0.051	-0.098	-0.083
NO ⁺	0.254	0.075	0.153	0.144	0.130	0.144	0.139	0.122	0.083	0.094
HCN	-1.295	-1.195	-1.209	-1.204	-1.183	-1.203	-1.185	-1.210	-1.174	-1.180
CuH	1.594	1.161	1.390	1.084	0.944	1.243	1.165	1.212	1.143	1.185
CH ₃ OH	-0.586	-0.553	-0.559	-0.554	-0.546	-0.555	-0.549	-0.558	-0.545	-0.546
BH	-0.685	-0.637	-0.610	-0.591	-0.589	-0.557	-0.548	-0.603	-0.557	-0.563
BeO	2.946	2.478	2.756	2.524	2.299	2.609	2.463	2.555	2.403	2.472

Tabelle 5.10: Quadrupolmomente / Q_{zz} (in a.u.)

Molekül	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4	CCSD	CCSD(T)	BO	\langle CCSD \rangle	\langle BCCD \rangle
H ₂	-0.494	-0.472	-0.464	-0.460		-0.456		-0.470	-0.456	-0.456
HF	-1.732	-1.734	-1.717	-1.715	-1.715	-1.715	-1.712	-1.729	-1.713	-1.714
H ₂ O	0.103	0.110	0.103	0.107	0.111	0.105	0.107	0.106	0.108	0.108
NH ₃	2.143	2.234	2.176	2.177	2.195	2.176	2.186	2.196	2.194	2.192
CO	1.530	1.491	1.443	1.481	1.505	1.458	1.461	1.466	1.463	1.461
N ₂	0.926	1.187	1.068	1.102	1.133	1.099	1.115	1.084	1.142	1.134
NO ⁺	-0.519	-0.400	-0.482	-0.443	-0.410	-0.459	-0.448	-0.464	-0.431	-0.438
HCN	-2.093	-1.641	-1.813	-1.735	-1.667	-1.741	-1.699	-1.790	-1.684	-1.700
CuH	1.969	0.162	1.376	-0.265	-0.969	0.783	0.463	0.533	0.285	0.454
CH ₃ OH	-1.137	-1.138	-1.117	-1.117	-1.117	-1.116	-1.114	-1.128	-1.119	-1.119
BH	2.679	2.504	2.448	2.417	2.409	2.352	2.328	2.438	2.287	2.302
BeO	-5.033	-4.757	-4.971	-4.719	-4.506	-4.819	-4.661	-4.777	-4.699	-4.754

Tabelle 5.11: Radialmomente / r^2 (in a.u.)

Molekül	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4	CCSD	CCSD(T)	BO	\langle CCSD \rangle	\langle BCCD \rangle
He	2.370	2.379	2.385	2.388		2.389		2.377	2.389	2.389
Ne	9.374	9.622	9.531	9.563	9.607	9.553	9.583	9.540	9.610	9.606
Ar	26.038	26.085	26.020	26.001	26.038	26.003	26.033	25.940	26.004	26.007
H ₂	4.168	4.123	4.117	4.117		4.116		4.096	4.116	4.116
HF	10.948	11.367	11.178	11.251	11.344	11.228	11.288	11.206	11.330	11.321
H ₂ O	13.248	13.735	13.488	13.567	13.689	13.546	13.626	13.494	13.650	13.641
NH ₃	16.013	16.406	16.195	16.231	16.340	16.223	16.302	16.125	16.278	16.274
CO	24.306	24.494	24.283	24.310	24.396	24.291	24.340	24.201	24.281	24.284
N ₂	24.098	24.065	23.978	23.990	24.052	23.991	24.035	23.809	23.851	23.871
NO ⁺	16.983	16.907	16.865	16.864	16.874	16.864	16.870	16.790	16.805	16.814
HCN	24.599	24.597	24.460	24.470	24.572	24.474	24.541	24.298	24.382	24.403
CuH	32.871	33.508	32.195	34.286	35.040	32.915	33.064	33.299	33.799	33.628
CH ₃ OH	28.726	29.287	29.004	29.080	29.238	29.052	29.165	28.899	29.141	29.132
BH	17.740	17.509	17.404	17.344	17.354	17.258	17.262	17.234	17.180	17.213
BeO	17.709	19.110	18.006	18.742	19.447	18.437	18.822	18.521	19.009	18.844

stellt sich heraus, daß man ähnlich wie bei BOX [96], wo die Vernachlässigung von Doppelanregungen in der korrelierten Dichte nur eine kleine Änderung zum Gesamtkorrelationseffekt ausmacht, mit der $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ Methode bereits recht gute Näherungen für die Dichten der höher korrelierten CCSD(T) Methode erhält. Ein gutes Beispiel für diesen Befund ist das Dipolmoment des HCN Moleküls, bei welchem BOX sehr gut den CCSD Wert mit einer Abweichung von $\sim 0.6\%$ reproduziert, während $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ das CCSD(T) Dipolmoment mit Abweichungen von nur ~ 0.9 und 0.4% wiedergeben. Dieses ist natürlich nur begründet in einer glücklichen Fehlerkompensation von Termen höherer Ordnung, welche nicht in den Erwartungswerten enthalten sind, und man sollte bei einer Verallgemeinerung dieser Aussage vorsichtig sein. Ein gutes Beispiel ist das CO Molekül, welches ein Kandidat ist, bei welchem bekannt ist, daß Dreifachanregungen von großer Wichtigkeit zur Beschreibung der elektronischen Struktur sind [153, 314, 198]. Hier verschlechtern $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ sogar das BOX Dipolmoment von -0.051 a.u., welches recht nahe bei dem CCSD(T) Wert von -0.045 a.u. liegt. In Fällen, wo der Korrelationseffekt einen großen Anteil am Dipolmoment besitzt, sind die Ergebnisse für die Erwartungswerte uneinheitlich: bei dem NO^+ Molekül schneiden $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ recht schlecht ab, mit einer Übertreibung des Korrelationseffektes von ~ 49 bzw. 39% , während im Falle des CuH die relativen Abweichungen nur bei ~ -2 und $+2\%$ liegen. Erstaunlicherweise sind gerade in solchen Fällen, wo die 'Doppelanregungserwartungswerte' bei der Beschreibung des vollen CCSD(T) Korrelationseffektes scheitern, was bei CO und NO^+ der Fall ist, die BOX Resultate ausgesprochen gut (siehe Tabelle 5.9), was wiederum aus einem glücklichen Herausheben von Termen höherer Ordnung resultiert. Mit nur wenigen Ausnahmen unterschätzt BOX meist den Korrelationseffekt, während bei $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ der Trend mehr in die andere Richtung geht. Interessant ist, daß bei solchen Fällen, wo das CCSD Dipolmoment recht schlecht ist, wie z.B. für H_2O oder HCN, die Erwartungswertmethoden zweiter Ordnung bessere Resultate liefern als jede andere 'Nichtdreifach'-Anregungsmethode. Abgesehen von der Tatsache, daß man beobachten kann, daß die $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ Ansätze recht ähnliche Ergebnisse liefern, ist deutlich zu erkennen, daß der Brueckner Ansatz in den meisten Fällen besser abschneidet, am deutlichsten zu sehen bei BeO. Letzteres ist auf den Effekt von Einfachanregungstermen höherer Ordnung zurückzuführen.

In Tabelle 5.10 sind die zz -Komponenten des Quadrupolmomentes dargestellt. Erneut ist zu beobachten, daß Hartree-Fock hier in den meisten Fällen die CCSD/CCSD(T) Werte übertreibt, wenigstens bei den Molekülen, wo der Korrelationseffekt groß ist. Betrachtet man die MP Werte, so ist wiederum zu sehen, daß häufig ein oszillierender Trend in der Reihe MP2-MP3-MP4(SDQ) vorliegt, allerdings ist mit Ausnahme von CuH das MP2 Quadrupolmoment nicht die beste Näherung für die CCSD(T) Referenzwerte. In einigen Fällen hat MP4(SDQ) die geringsten Abweichungen und in einigen Fällen MP4, und in nicht wenigen Beispielen ist eine gute Übereinstimmung zwischen MP4(SDQ) und CCSD zu erkennen, z.B. bei HF, NH_3 und HCN. Jedoch, im Falle des CuH Moleküls, wo ein dramatischer Korrelationseffekt von mehr als 320% vorliegt, scheitern die MP-Methoden bei der Beschreibung des Quadrupolmomentes

völlig, und es wird bei MP4(SDQ) und MP4 sogar ein falsches Vorzeichen für das Quadrupolmoment gefunden. Dies zeigt die augenscheinliche Schwäche der Störungstheoriemethoden in Fällen, wo der Korrelationseffekt nicht mehr als kleine Störung betrachtet werden kann, und ist zu einem gewissen Grade auch schon beim Dipolmoment beobachtet worden. Auf der anderen Seite konvergiert die MP Reihe recht schnell, wenn der Korrelationseffekt im Verhältnis zum Gesamtquadrupolmoment klein ist, wie z.B. bei HF oder CH₃OH, wo die MP3 Werte bereits eine gute Abschätzung für das CCSD(T) Quadrupolmoment liefern. Allerdings sind in diesen Beispielen die MP2 Werte sogar schlechter als Hartree-Fock. CCSD unterschätzt die CCSD(T) Quadrupolmomente immer ein wenig, und es scheint, daß die Triples-Korrelationseffekte in den gewählten Beispielen vernachlässigbar sind, mit Ausnahme von CuH und BeO, wo der Triples-Korrelationseffekt mit ~ 21 bzw. 42% zum gesamten Korrelationseffekt beiträgt. Ein wenig uneinheitlicher sind die BOX Werte, welche eine größere Abweichung von den CCSD/CCSD(T) Referenzwerten haben können, wenn der Korrelationseffekt klein ist (z.B. HF und CH₃OH), auf der anderen Seite aber sehr gut die CC *finite-field* Werte reproduzieren, wenn der Korrelationseffekt groß ist, wie etwa bei CuH und BeO. Eine Ausnahme bildet das Quadrupolmoment von H₂O, wo der Korrelationseffekt lediglich 4% beträgt, und wo das BOX Ergebnis dennoch zwischen dem CCSD und CCSD(T) Resultat liegt. Eine deutliche Verbesserung zu BOX erhält man mit den Erwartungswerten 'höherer' Ordnung, wie die Tabelle 5.10 zeigt. Während die Methoden bereits hochgenau sind für Zweielektronensysteme ($\langle \text{BCCD} \rangle$ ist hier sogar exakt), wie das H₂ Molekül, ist es auffällig, daß, wie oben bereits angesprochen, $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ in einigen Fällen sogar bessere Resultate liefern als CCSD (sehr deutlich zu sehen im Fall von HCN). Die Verbesserung gegenüber BOX kann am deutlichsten bei Molekülen mit kleinen Korrelationseffekten beobachtet werden, wie z.B. bei HF und CH₃OH. Eine wahre Verbesserung gegenüber den MP Methoden liegt beim CuH Molekül vor, wo $\langle \text{BCCD} \rangle$ die beste Näherung an das CCSD(T) Quadrupolmoment liefert. Wiederum ist festzuhalten, daß im Schnitt die $\langle \text{BCCD} \rangle$ Werte bessere Abschätzungen geben als die $\langle \text{CCSD} \rangle$ Werte.

Die meisten der für das Dipolmoment und das Quadrupolmoment gemachten Beobachtungen treffen auch für die radialen r^2 -Werte zu, so daß an dieser Stelle nur einige wenige zusätzliche Punkte herausgehoben werden sollen. Zunächst erklärt die Tatsache, daß die Korrelationseffekte jeweils recht klein sind, das gute Abschneiden von MP4 (mit und ohne Dreifachanregungen) im Vergleich zu CCSD(T). Die einzige Ausnahme ist wiederum das CuH Molekül, wo MP2 mit der kleinsten absoluten Abweichung von allen MP-Werten zu CCSD(T) schlechter ist, als selbst Hartree-Fock. Die $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ Werte verbessern die BOX Werte in den meisten Fällen, insbesondere bei NH₃, CO und CH₃OH, wo die BOX Näherung relativ enttäuschende r^2 -Momente liefert. Ein interessantes Beispiel ist das Ar Atom, wo ein signifikanter Triples-Korrelationseffekt zu einem Netto-Korrelationseffekt führt, welcher nahezu verschwindet. Während in diesem Fall BOX die CCSD und CCSD(T)-Momente stark überschätzt, reproduzieren $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ lediglich den CCSD Wert.

Die Abbildungen 5.6(a) bis 5.6(c) liefern einen Überblick über die Genauigkeit der unter-

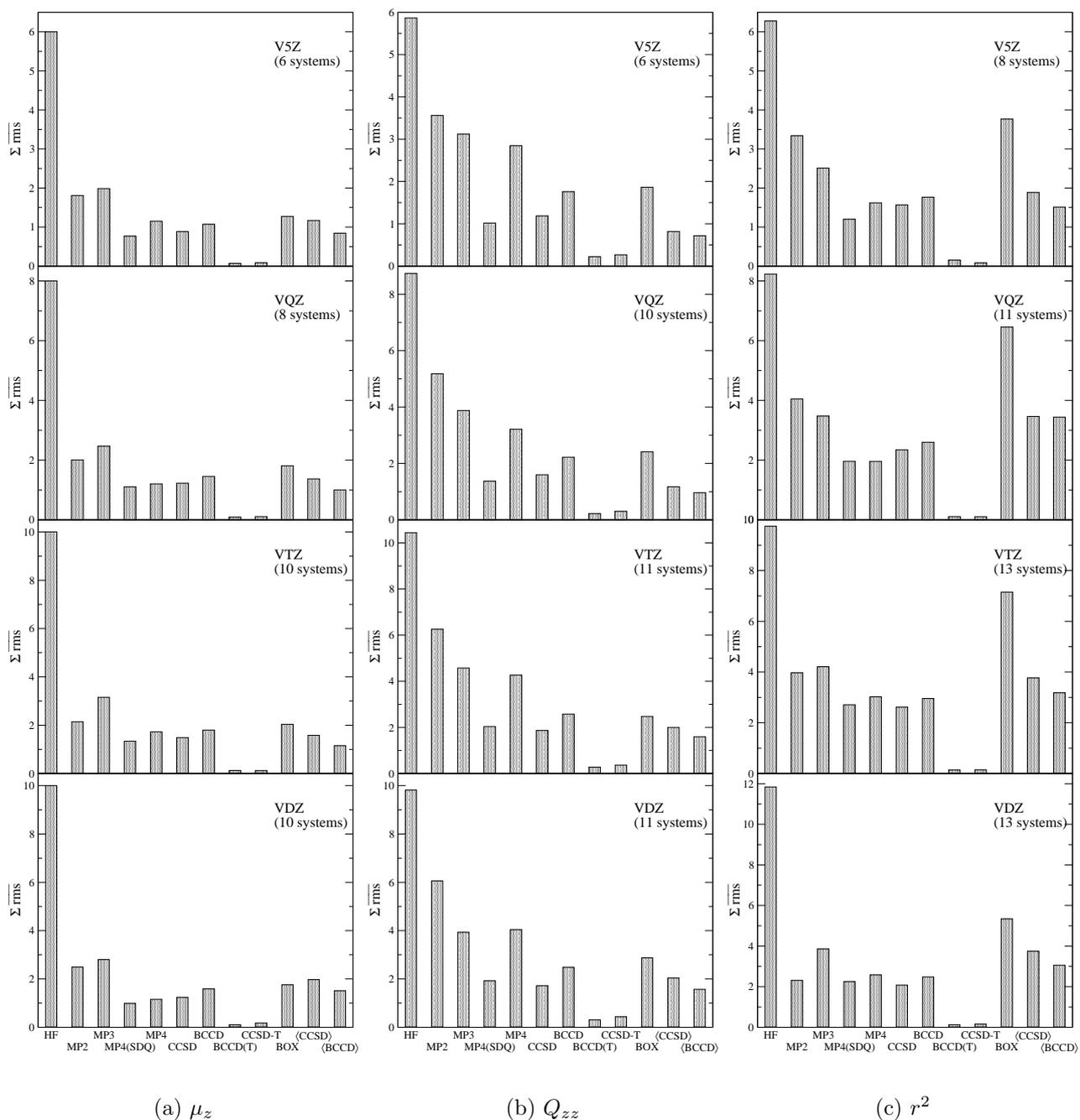


Abbildung 5.6: Elektrische molekulare Eigenschaften erster Ordnung: Vergleich der Methoden (siehe Text für eine Erklärung der Auftragung)

schiedlichen Methoden in dem jeweiligen Basissatz. Die Auftragungen auf der Ordinate sind dabei wie folgt gewählt worden:

$$\sum \overline{\text{rms}} = \sum_{\text{Molekül}=1}^N \sqrt{\left(\frac{p_M - p_{\text{CCSD(T)}}}{p_{\text{CCSD(T)}}}\right)^2} / \sqrt{\left(\frac{p_{M(\text{worst})} - p_{\text{CCSD(T)}}}{p_{\text{CCSD(T)}}}\right)^2} \quad (5.2)$$

wobei p_M den Wert der Methode M für die jeweilige Eigenschaft angibt, $p_{\text{CCSD(T)}}$ steht für

die entsprechenden mit CCSD(T) berechneten Werte und $p_{M(\text{worst})}$ entspricht jeweils derjenigen Methode, deren aktuelle Fehlerquadratabweichung zu CCSD(T) die größte unter allen Methoden M ist. Diese Darstellung ermöglicht einen von dem System unabhängigen Vergleich der verschiedenen Methoden, da solche Fälle, wo der Korrelationseffekt groß ist, in derselben Weise gewichtet werden, wie solche, wo der Korrelationseffekt klein ist. Dabei ist zu beachten, daß der größte Ausschlag für ein Molekül mit 1 in den Ordinatenwert eingehen kann, so daß im Fall des Dipolmomentes leicht zu sehen ist, daß Hartree-Fock immer das schlechteste Resultat im Vergleich mit den anderen hier betrachteten Methoden liefert (siehe Abb.5.6(a)). Ein Vergleich der Trends mit der Größe des Basissatzes ist nur bedingt möglich, da nicht alle Moleküle mit den größten Basissätzen berechnet wurden (siehe Angaben über die Anzahl der berechneten Systeme in den jeweiligen Diagrammen in Abb.5.6(a)-5.6(c)). Zusätzlich zu den in den Tabellen betrachteten Methoden sind in den Diagrammen in Abb.5.6 auch BCCD und BCCD(T) *finite-field* Ansätze sowie ein weiterer CCSD Triples-Ansatz (CCSD-T) von Deegan und Knowles [16] als Vergleichsmethode aufgenommen worden.

In Abb.5.6(a) sieht man, daß alle korrelierten Methoden das Hartree-Fock Dipolmoment deutlich verbessern. Im Falle der Møller-Plesset Verfahren ist dabei MP3 immer eine leichte Verschlechterung gegenüber MP2, während man eine deutliche Verbesserung mit den MP4(SDQ) als auch den vollen MP4 Werten erhält. Dies scheint dem zu widersprechen, was oben bezüglich des Verhältnisses zwischen den MP2 und MP4(SDQ) Dipolmomenten angeführt wurde, jedoch ist zu beachten, daß die gewählte Auftragung in den Diagrammen auch punktuell sehr starke Abweichungen einer Methode "bestraft". Z.B. liefert MP2 für CO, NO⁺ und BH in der quintuple-zeta Basis ein sehr schlechtes Dipolmoment (siehe Tabelle 5.9). Überraschend ist die Tatsache, daß in allen Basissätzen MP4(SDQ) jeweils ein wenig besser ist als MP4, was durch ein paar wenige Fälle erklärt werden kann, z.B. hat beim CO Molekül das MP4 Dipolmoment eine Abweichung von 87% von dem CCSD(T) Dipolmoment. Vergleicht man die MP2 und MP3 Werte mit allen anderen korrelierten Werten, so sind letztere in allen Fällen eine deutliche Verbesserung. Insbesondere die Unterschiede zwischen CCSD(T) und den beiden anderen CC Triples-Methoden CCSD-T und BCCD(T) sind minimal. Bezüglich der Erwartungswertansätze ist zu beobachten, daß $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ mit Ausnahme beim aug-cc-pVDZ Basissatz immer die BOX Werte verbessern und im Unterschied zu den entsprechenden *finite-field* Werten schneidet der Brueckner Ansatz immer ein wenig besser ab als $\langle \text{CCSD} \rangle$.

Ein wenig anders sieht dies beim Quadrupolmoment aus (siehe Abb.5.6(b)). Hier kann man sehen, daß mit Ausnahme von MP4(SDQ) alle MP Methoden deutlich größere Abweichungen liefern als die Coupled-Cluster Werte, einschließlich der CC Erwartungswertmethoden. Im Unterschied zum Dipolmoment ist nun MP3 etwas besser als MP2. Im Falle der Erwartungswerte kann man deutlich erkennen, daß die BOX Werte im Vergleich zu $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ bei größeren Basissätzen tendenziell schlechter werden, was beim Dipolmoment nicht so deutlich zu sehen ist. Interessant ist ferner, daß die Abweichungen von BOX und BCCD sehr ähnlich sind, während die $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ Ansätze sogar besser abschneiden als die CCSD *finite-field*

Werte (siehe Abb.5.6(b)).

Bei den radialen r^2 -Momenten ist BOX die schlechteste von allen Korrelationsmethoden (siehe Abb.5.6(c)). Während dies bei der double-zeta Basis noch nicht so dramatisch ist, wird es sehr augenscheinlich bei den größeren Basissätzen, wo auf der anderen Seite $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ mit den entsprechenden CCSD und BCCD *finite-field* Werten konkurrieren können. Eine weitere interessante Tendenz ist, daß MP2 verhältnismäßig geringe Fehler bei dem kleinsten Basissatz liefert, während sich dieses bei den größeren Basissätzen umdreht, wo wiederum ein nicht unbeträchtlicher Sprung zwischen MP2 und MP3 auf der einen Seite und MP4(SDQ) und MP4 auf der anderen Seite vorliegt.

In den Abbildungen 5.7(a)-5.7(c) ist eine Analyse verschiedener Beiträge zu den $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ Erwartungswerten für das Dipolmoment, das Quadrupolmoment und das r^2 -Moment zu sehen. Die prozentualen Beiträge sind dabei jeweils über alle berechneten Systeme gemittelt worden, so daß es einige Fälle gibt, wo das Vorzeichen anders ist, als das des gemittelten Wertes, jedoch ist dieses nur bei ganz wenigen Ausnahmen gefunden worden. In allen drei Diagrammen kann man deutlich erkennen, daß der unsymmetrische Singles-Beitrag, bezeichnet mit $\langle \text{T1} \rangle$, bei weitem den wichtigsten Beitrag zum Gesamtkorrelationseffekt darstellt, was ein gutes Anzeichen dafür ist, daß BOX bereits eine gute Näherung ist. Tatsächlich sieht man in Abb.5.7, daß der BOX Korrelationsbeitrag jeweils in guter Übereinstimmung mit dem $\langle \text{T1} \rangle$ Beitrag ist, so daß man schlußfolgern kann, daß die Terme höherer Ordnung in BOX, einschließlich des “impliziten” $\langle \text{T1 T1} \rangle$ Termes, sich gegenseitig aufheben oder gar vernachlässigbar klein sind. Die nächstwichtigen Beiträge sind die $\langle \text{T2 T2} \rangle$ Terme, welche beim Vergleich der HF basierten und der BO basierten Variante nur geringe Unterschiede zeigen. Es ist festzuhalten, daß die Summe $\langle \text{T1} \rangle + \langle \text{T2 T2} \rangle$ auf der einen Seite und $\text{BOX} + \langle \text{T2 T2} \rangle$ auf der anderen Seite bereits sehr gute Näherungen des Gesamtkorrelationseffektes sind. Dieses trifft in der Tat für den BO Ansatz zu, da der einzige verbleibende $\langle \text{T2T2 T2T2} \rangle$ Term in allen drei Fällen verschwindend gering ist. Dieses ist insbesondere im Hinblick auf den Rechenaufwand von Bedeutung, da der quadratische T2-Term mit Abstand der aufwendigste Beitrag in zweiter Ordnung ist. Bei dem HF basierten Ansatz ist zu berücksichtigen, daß, während sich die Summe $\langle \text{T1 T1} \rangle + \langle \text{T1 T2} \rangle$ beim Dipolmoment gegenseitig weghebt, im Falle des r^2 -Momentes der (negative) unsymmetrische $\langle \text{T1 T2} \rangle$ Term stärker dominiert, so daß die obere Abschätzung im Schnitt zu einer Übertreibung des Korrelationseffektes führt. Schließlich bleibt die Frage zu klären, warum BOX angesichts von Diagramm 5.7(c), wo der BOX Korrelationseffekt nahezu 80% des gesamten Korrelationseffektes in der gegebenen (triple-zeta) Basis ausmacht, so schlechte radiale r^2 -Momente liefert, wie oben gezeigt wurde. Dieses ist durch die hier gewählte Auftragung zu erklären, denn, wie man aus Tabelle 5.11 erkennen kann, ist der prozentuale Korrelationseffekt bei den r^2 -Werten jeweils sehr klein, so daß ein strikter Vergleich zwischen einzelnen Methoden, wie in Abb.5.6(c), in einigen Fällen zu stärkeren Abweichungen für die BOX Methode führt, welche jedoch nicht in einer gemittelten Auftragung wie in Abb.5.7(c) zu beobachten sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß die CC Erwartungswertansätze nicht nur

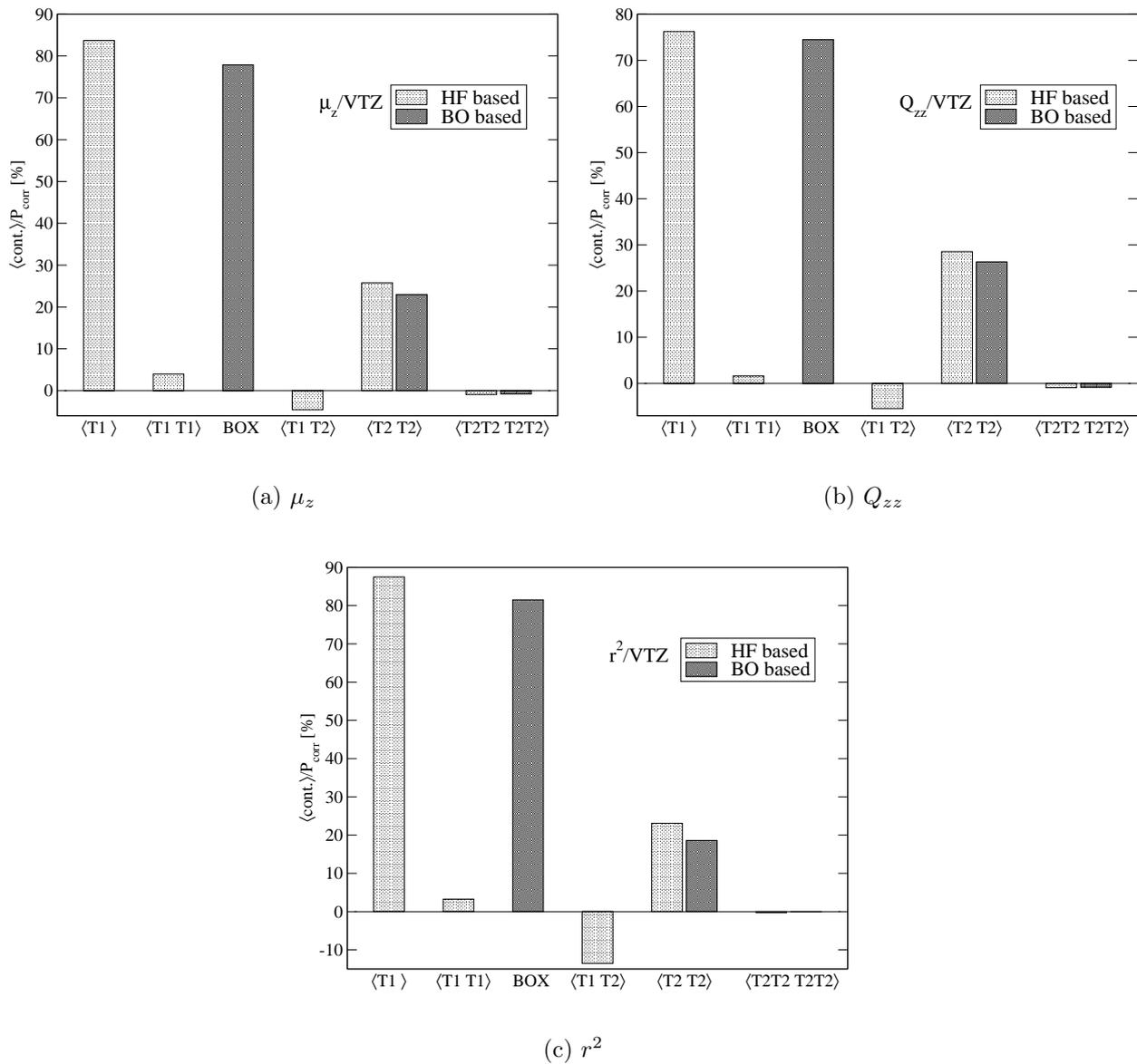


Abbildung 5.7: Gemittelte prozentuale Beiträge der Erwartungwertterme zu dem Gesamtkorrelationseffekt (P_{corr})

einfache, sondern auch erfolgreiche Möglichkeiten anbieten, um korrelierte elektrische molekulare Eigenschaften erster Ordnung zu berechnen. Es ist gezeigt worden, daß die jeweiligen $\langle \text{CCSD} \rangle$ und $\langle \text{BCCD} \rangle$ Ansätze ähnliche Abweichungen zu den $\text{CCSD}(T)$ Referenzwerten aufweisen, wie die entsprechenden CCSD und BCCD *finite-field* Werte, und daß sie deutlich bessere Resultate liefern, als die Eigenschaften, welche aus Møller-Plesset Störungstheorie erhalten werden, zumindest in solchen Fällen, wo der Korrelationseffekt aus der $\text{CCSD}(T)$ Rechnung groß ist. Die Ergebnisse der Møller-Plesset Rechnungen zeigen sehr uneinheitliche Trends, da gefunden wurde, daß MP3 manchmal die Werte von MP2 verschlechtert und daß zudem die Berücksichtigung von Dreifachanregungsbeiträgen in MP4 nicht immer zu einer Verbesserung gegenüber

MP4(SDQ) führt. Dies zeigt deutlich, daß die Berechnung elektrostatischer Wechselwirkungen mit Hilfe von *unrelaxierten* CC Erwartungswerten sicherlich eine erfolgsversprechende Alternative zu den relaxierten MP-Korrelationsbeiträgen in der Standard-SAPT Variante darstellt.

5.4 Die Berechnung von Wechselwirkungsenergien erster Ordnung mit Hilfe von Brueckner-Coupled-Cluster Erwartungswertbeiträgen

Die Korrelationsbeiträge der Coulomb- und Coulomb-Austauschenergien sind, ausgehend von dem BO-Ansatz aus Abschnitt 5.1, mit Hilfe von konvergierten BCCD-Zweifachanregungsamplituden, statt mit störungstheoretischen Zweifachanregungsamplituden (wie im Standard-SAPT Verfahren) berechnet worden. Hierzu sind die entsprechenden Amplituden in die $E_{pol}^{(12)} + E_{pol}^{(13)}$ bzw. $E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)}$ Ausdrücke (siehe [248]) eingesetzt worden. Ein analoger Ansatz existiert bereits im Standard-SAPT Verfahren für die Berechnung der Coulomb-Austauschenergien, wo konvergierte Ein- und Zweifachanregungsamplituden aus CCSD Rechnungen benutzt werden, um die mäßige Konvergenz der MP-Entwicklung zu verbessern [246]. Dieser Ansatz entspricht im Grunde dem Brueckner-CC Erwartungswertansatz aus dem vorangegangenen Abschnitt (allerdings unter Vernachlässigung der $\langle T2T2 T2T2 \rangle$ Beiträge) und ist darum im Falle der elektrostatischen Wechselwirkung analog zu der Berechnung von $E_{pol}^{(1)}$ mit Hilfe von BCCX-Dichtematrizen (siehe Abb.3.1).

Zu einer Abschätzung der $\langle BCCD \rangle$ -Coulombenergien ist die elektrostatische Wechselwirkung über die Standard-SAPT $MP2_{resp}$ und $MP3_{resp}$ Beiträge hinaus ferner auch mit Hilfe von relaxierten CCSD- (siehe auch [287]) und CEPA-1 [315, 210] -Dichtematrizen berechnet worden.

Die untersuchten Dimersysteme und verwendeten Basissätze sind die gleichen wie in Abschnitt 5.2. Es wurde außerdem das dreiatomige HeH_2 System in der linearen Anordnung (Bezeichnung identisch mit der von $NeHF$, $ArHF$) bei zwei gewählten Abständen der Massenzentren von 4.0 und 5.0 a_0 in den Satz aufgenommen. Dieses wurde ebenso wie die anderen 4-Elektronendimere in der DCBS/aug-cc-pVQZ Basis berechnet.

In Tabelle 5.12 sind die Ergebnisse für die Coulombenergien zu sehen. Ein Vergleich der Werte für die unterschiedlichen Systeme zeigt deutlich, daß sich die elektrostatische Wechselwirkung je nach System und Dimer-Geometrie in einem breiten Größenordnungsbereich bewegt. Sehr kleine Wechselwirkungen findet man bei den Edelgasdimeren und $NeHF$ bzw. $ArHF$, während im Falle von $(HF)_2$ und $(H_2O)_2$ die Coulombenergien um bis zu vier Größenordnungen größer sein können. Bei Geometrie V (H-H Geometrie [301]) und Geometrie VI (Lonpair-Lonpair Geometrie [301]) des Wasser Dimers ist die elektrostatische Wechselwirkung sogar positiv. Betrachtet man die Werte für die Dimere He_2 und HeH_2 , so sieht man, daß insgesamt jeweils ein sehr geringer Korrelationseffekt vorliegt, welcher bei größeren Dimer-Abständen rasch

Tabelle 5.12: Coulombenergiebeiträge $E_{pol}^{(1)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	MP2 _{resp}	MP3 _{resp}	BO	⟨BCCD⟩	CCSD	CEPA-1
He ₂	5.0	-0.0228	-0.0240	-0.0244	-0.0240	-0.0246	-0.0247	
	5.5	-0.0064	-0.0068	-0.0069	-0.0068	-0.0070	-0.0070	
	6.0	-0.0018	-0.0019	-0.0020	-0.0019	-0.0020	-0.0020	
(H ₂) ₂	I/4.0	-2.15	-2.38	-2.47	-2.35	-2.50	-2.57	
	I/5.0	-0.233	-0.279	-0.299	-0.269	-0.303	-0.319	
	I/6.5	0.0881	0.0772	0.0730	0.0777	0.0721	0.0694	
	II/5.0	-0.307	-0.292	-0.290	-0.279	-0.287	-0.291	
HeH ₂	I/4.0	-1.56	-1.57	-1.57	-1.55	-1.58	-1.59	
	I/5.0	-0.198	-0.198	-0.199	-0.195	-0.199	-0.200	
Ne ₂		-0.0203	-0.0310	-0.0261	-0.0290	-0.0309	-0.0281	-0.0311
Ar ₂		-0.231	-0.256	-0.245	-0.238	-0.245	-0.256	-0.246
NeAr		-0.0888	-0.108	-0.0994	-0.0999	-0.104	-0.116	-0.105
NeHF	I	-0.0995	-0.163	-0.134	-0.150	-0.163	-0.145	-0.163
	II	-0.0611	-0.0991	-0.0803	-0.0923	-0.0990	-0.0886	-0.100
	III	-0.0313	-0.0470	-0.0394	-0.0434	-0.0466	-0.0423	-0.0466
ArHF	I	-0.0583	-0.0970	-0.0816	-0.0875	-0.0955	-0.0865	-0.0963
	II	-0.0670	-0.0921	-0.0804	-0.0852	-0.0900	-0.0842	-0.0909
	III	-0.0461	-0.0556	-0.0516	-0.0513	-0.0539	-0.0520	-0.0539
(HF) ₂	I	-10.0	-9.64	-9.57	-9.63	-9.46	-9.55	-9.45
	II	-8.38	-8.62	-8.31	-8.49	-8.43	-8.37	-8.43
	III	-7.16	-6.16	-6.34	-6.30	-6.01	-6.26	-6.00
	IV	-0.541	-0.949	-0.759	-0.853	-0.938	-0.831	-0.944
(H ₂ O) ₂	I	-33.5	-33.6	-33.1	-33.2	-33.2	-33.2	-33.2
	II	-12.3	-12.1	-11.9	-12.0	-11.9	-11.9	-11.8
	III	-5.82	-5.55	-5.51	-5.56	-5.42	-5.47	-5.40
	IV	-5.72	-5.88	-5.64	-5.74	-5.72	-5.69	-5.72
	V	8.44	8.04	7.95	8.08	7.78	7.84	7.75
	VI	3.06	2.43	2.65	2.59	2.41	2.55	2.39

abnimmt. Alle Korrelationsverfahren sind hier in der Lage, die $E_{pol}^{(1)}$ (CCSD) Werte gut zu reproduzieren, jedoch mit Ausnahme der BO Werte für HeH₂, welche sogar eine Verschlechterung der Hartree-Fock Werte darstellen. Dieses kann dadurch erklärt werden, daß eine einzelne Brueckner-Determinante nicht in der Lage ist, die Wellenfunktion eines Wasserstoffmoleküls, welche qualitativ aus einer Kombination eines $(1\sigma_g)^2$ und eines $(1\sigma_u)^2$ Zustandes gebildet wird, hinreichend zu beschreiben. Dieses ist auch an den Werten für das H₂-Dimer erkennbar, wo in Geometrie II/6.5 ebenfalls ein sehr kleiner Korrelationseffekt vorliegt, und wo der BO Wert den CCSD-Korrelationseffekt um nahezu 80% übertreibt. In den drei linearen Anordnungen des H₂-Dimers, wo der prozentuale Korrelationseffekt recht groß ist, sind die BO Werte immerhin in der Lage, die MP2-Coulombenergien zu reproduzieren. Jedoch ist hier deutlich zu erkennen, daß die ⟨BCCD⟩ Werte eine starke Verbesserung gegenüber den BO Werten sind und in nahezu allen 4-Elektronensystemen (hier: System \cong Dimer+Dimergeometrie) sind die $E_{pol}^{(1)}$ (⟨BCCD⟩) Werte bessere Näherungen zu den entsprechenden $E_{pol}^{(1)}$ (CCSD) Werten als die $E_{pol}^{(1)}$ (MP3_{resp}) Werte. Dimersysteme mit einem starken Korrelationseffekt für die elektrostatische Wechselwirkung sind das Ne₂-Dimer und das NeHF-Dimer. Hier ist gut zu erkennen,

daß MP3 jeweils den CCSD- bzw. CEPA-1-Korrelationseffekt deutlich unterschätzt, während die MP2 Energien in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den CEPA-1 Werten zeigen. Dieses ist wiederum ein Beleg dafür, daß die MP-Entwicklung nicht zur Beschreibung von Systemen mit großen Korrelationseffekten geeignet ist (siehe auch vorangegangenen Abschnitt). Die BO- und $\langle\text{BCCD}\rangle$ -Energien sind auf der anderen Seite hier sehr gute Näherungen für die CCSD- und CEPA-1-Referenzenergien, wobei auffällt, daß die BO-Werte jeweils näher an den CCSD-Werten und die $\langle\text{BCCD}\rangle$ -Werte näher an den CEPA-1 Werten liegen, welche jeweils den CCSD-Korrelationseffekt um etwa 30% übertreiben. Dieser Trend ist auch beim HF-Dimer zu beobachten, im besonderen bei Geometrie IV (“magic orientation” [306]), wo ein starker Korrelationseffekt von etwa 53 (CCSD) bis 74% (CEPA-1) vorliegt. Auch hier unterschätzt MP3 den Korrelationseffekt um etwa 13% gegenüber CCSD. Die Geometrien I-III des Wasserdimers entsprechen der Minimumsgeometrie bei drei verschiedenen O-O Abständen. Man kann hier deutlich sehen, daß alle Korrelationsmethoden in etwa die gleiche elektrostatische Wechselwirkungsenergie liefern, was unter anderem dadurch zu erklären ist, daß der wichtigste langreichweitige elektrostatische Beitrag die Dipol-Dipol Wechselwirkung ist, wobei das Dipolmoment des Wasser-Monomers von allen hier betrachteten Korrelationsmethoden mit etwa der gleichen Güte wiedergegeben wird (siehe Tabelle 5.9). Bei der Geometrie I mit einem kurzen O-O-Abstand, wo ein sehr kleiner Korrelationseffekt von nur 0.9% vorliegt, kann man beobachten, daß MP2 bzw. MP3 den Korrelationseffekt stark unter- bzw. übertreiben, während alle anderen Korrelationsmethoden den $E_{pol}^{(1)}$ (CCSD) Wert reproduzieren. Dies zeigt, daß die MP-Methoden auch bei sehr kleinen Korrelationseffekten Schwächen offenbaren können. Genau der gleiche Trend läßt sich auch bei Geometrie IV des Wasser-Dimers beobachten. Bei Geometrie III ist wieder gut zu sehen, daß $\langle\text{BCCD}\rangle$ und CEPA-1 den CCSD-Korrelationseffekt etwas übertreiben. Insgesamt ist jeweils wieder eine gute Übereinstimmung zwischen den Coulombenergien von BO und CCSD auf der einen Seite und $\langle\text{BCCD}\rangle$ und CEPA-1 auf der anderen Seite zu finden.

In Tabelle 5.13 sind die Coulombaustauschenergiebeiträge angegeben. Auch hier ist zu beobachten, daß die BO Determinante nicht in der Lage ist, den Elektronenkorrelationseffekt des H_2 -Dimers richtig zu beschreiben, da hier wiederum in den meisten Geometrien von $(\text{H}_2)_2$ und HeH_2 der BO-Korrelationseffekt der Coulombaustauschenergie ein falsches Vorzeichen hat. Dagegen liefert die BO Determinante in allen anderen Fällen bereits eine gute Näherung der CCSD-Referenzwerte, insbesondere dort, wo der prozentuale Korrelationseffekt groß ist, wie bei Ne_2 , $(\text{HF})_2/\text{IV}$ oder $(\text{H}_2\text{O})_2/\text{VI}$. Interessanterweise ist genau in den zuletzt genannten Fällen der Effekt der hinzukommenden Zweifachanregungsbeiträge bei den BCCD Austauschenergien sehr gering, so daß hierbei die BO und BCCD Werte nahezu die gleichen Resultate für $E_{exch}^{(1)}$ liefern. Ein Vergleich der BCCD Werte mit den CCSD Werten zeigt, daß die BCCD Coulombaustauschenergien in allen Fällen eine nahezu 100%-ige Übereinstimmung mit den entsprechenden CCSD Energien haben. Dieses ist dadurch zu erklären, daß sich beide Methoden nur durch aus Einfachanregungen bestehende nichtverknüpfte Anregungen höherer Ordnung

Tabelle 5.13: Coulombaustauschenergiebeiträge $E_{exch}^{(1)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	MP2	CCSD	BO	BCCD
He ₂	5.0	0.156	0.163	0.169	0.166	0.169
	5.5	0.0456	0.0477	0.0500	0.0490	0.0501
	6.0	0.0132	0.0139	0.0146	0.0143	0.0146
(H ₂) ₂	I/4.0	23.0	23.6	23.5	22.4	23.6
	I/5.0	4.00	4.13	4.10	3.83	4.11
	I/6.5	0.252	0.258	0.254	0.234	0.254
	II/5.0	2.14	2.14	2.05	1.96	2.05
HeH ₂	I/4.0	8.27	8.42	8.48	8.23	8.49
	I/5.0	1.11	1.13	1.13	1.10	1.14
Ne ₂		0.0843	0.116	0.119	0.119	0.120
Ar ₂		0.789	0.829	0.830	0.809	0.832
NeAr		0.313	0.357	0.360	0.357	0.360
NeHF	I	0.628	0.822	0.830	0.801	0.830
	II	0.233	0.327	0.338	0.337	0.342
	III	0.148	0.193	0.194	0.194	0.194
ArHF	I	0.550	0.650	0.655	0.623	0.653
	II	0.222	0.279	0.287	0.284	0.288
	III	0.162	0.187	0.188	0.188	0.187
(HF) ₂	I	7.29	8.89	8.94	8.60	8.88
	II	5.44	6.93	7.04	6.82	7.03
	III	4.17	5.03	5.01	4.82	4.97
	IV	2.72	3.52	3.59	3.54	3.59
(H ₂ O) ₂	I	54.9	59.9	60.1	58.7	59.8
	II	9.52	11.0	11.1	10.7	11.05
	III	1.57	1.94	1.96	1.88	1.96
	IV	6.13	7.46	7.57	7.33	7.56
	V	4.20	4.96	4.94	4.66	4.92
	VI	3.30	4.00	4.08	4.07	4.08

unterscheiden, welche erfahrungsgemäß sehr klein sind (siehe Abschnitt 5.3). Damit lassen sich nun auch die 4-Elektronensysteme (H₂)₂ und HeH₂ akkurat mit Hilfe des Brueckner Ansatzes beschreiben, wie Tabelle 5.13 deutlich zeigt.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes zeigen, daß die Erweiterung der Brueckner-SAPT Methode in erster intermolekularer Ordnung mit Hilfe von BCCD-Zweifachanregungsamplituden eine akkurate Berechnung von Coulomb- und Coulombaustauschenergien ermöglicht. Im Falle der Coulombenergiebeiträge konnten so mit geringerem rechnerischen Aufwand die Beiträge von relaxierten CCSD Dichten mit guter Genauigkeit reproduziert werden. Bezüglich der Austauschenergien erster Ordnung konnten die entsprechenden CCSD Beiträge aus dem Standard-SAPT Verfahren nahezu identisch wiedergegeben werden. Die Berechnung der Wechselwirkungsenergiebeiträge mit BCCD Amplituden ist besonders dort von Vorteil, wo eine einzelne Brueckner-Determinate nicht zur Beschreibung der Dichte bzw. Dichtematrix eines Monomers ausreicht, wie etwa im Falle der Dimere (H₂)₂ und HeH₂. Auf der anderen Seite zeigt sich, daß bei Dimeren mit großen intramolekularen Korrelationseffekten die BO-Energiebeiträge die entsprechenden \langle BCCD \rangle bzw. CCSD Werte bereits mit einer guten Übereinstimmung reproduzieren können. Eine Erweiterung und damit Verbesserung der Resultate ließe sich, analog zu einem BCCX

Ansatz für die Berechnung von molekularen Eigenschaften, im Prinzip dadurch bewerkstelligen, daß Beiträge aus Dreifachanregungstermen berücksichtigt werden, insbesondere die Terme $\langle T_3 T_3 \rangle$ und $\langle T_2 T_3 \rangle$.

Kapitel 6

Kohn-Sham-SAPT Verfahren

Mit einem störungstheoretischen Ansatz kann man die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen als eine Summe von elektrostatischen, Induktions- und Dispersionsenergien nebst jeweils zugehörigen Pauli-Repulsionstermen ausdrücken. In Abschnitt 4.2 konnte gezeigt werden, daß sich alle diese Terme aus den statischen und induzierten Ladungsverteilungen sowie entsprechenden Dichtematrizen der einzelnen Moleküle ermitteln lassen. Bei deren Berechnung wiederum ist man nicht daran gebunden, traditionelle ab-initio Verfahren zu verwenden, sondern man kann sie auch aus Dichtefunktionalrechnungen entnehmen, wie in Abschnitt 4.3 bereits erläutert wurde. Ein solches kombiniertes Dichtefunktional-Störungstheorieverfahren ist deswegen von großem Interesse, weil es die bekannten Schwierigkeiten der existenten Dichtefunktionalmethoden bei der Beschreibung von intermolekularen Wechselwirkungen (insbesondere dem Dispersionsterm) umgeht und dennoch weit weniger aufwendig ist, als das hergebrachte ab-initio SAPT-Verfahren.

In diesem Kapitel sollen nun die Ergebnisse dieses Kohn-Sham SAPT (KS-SAPT) Ansatzes präsentiert und erläutert werden. Hierzu wird zunächst in Abschnitt 6.1 analysiert, wie gut man mit gegenwärtigen Dichtefunktionalen statische und dynamische molekulare Eigenschaften berechnen kann. Dabei wird unter anderem ein Modell-Austausch-Korrelationspotential vorgestellt, welches die Elektronendichte sowohl im Valenzbereich als auch im asymptotischen Bereich eines Moleküls mit einer guten Genauigkeit beschreibt. In den Abschnitten 6.2-6.5 werden die Ergebnisse der KS-SAPT Rechnungen für verschiedene Dichtefunktionale präsentiert. In Abschnitt 6.6 wird am Beispiel einiger Edelgasdimere gezeigt, wie genau man mit Hilfe von KS-SAPT einzelne Wechselwirkungsenergiebeiträge und Gesamtwechselwirkungsenergien erhalten kann, wenn man exakte oder nahezu exakte, aus korrelierten ab-initio Dichten konstruierte Austausch-Korrelationspotentiale in den Monomerrechnungen verwendet. In Abschnitt 6.7 schließlich werden die Ergebnisse einiger größerer Testrechnungen mit dem KS-SAPT Verfahren gezeigt, welche demonstrieren, daß auch in der konventionellen Implementierung des Verfahrens (d.h. nicht mit Dichte-Anpassung der Zweielektronenintegrale [316, 317] und nicht integral-direkt) Rechnungen mit relativ großen Monomeren und Basissätzen durchgeführt werden können.

6.1 Die Modellierung eines asymptotisch korrigierten Austausch-Korrelationspotentials

Die genaue Bestimmung von elektrischen molekularen Eigenschaften hängt sehr stark von den Effekten der Elektronenkorrelation ab, wie in Abschnitt 5.3 bereits gezeigt werden konnte. Hinzu kommt die Tatsache, daß in der Regel sehr flexible, diffuse Atombasisätze benötigt werden, um die *Response*-Effekte auf ein äußeres elektrisches Feld genau beschreiben zu können. Gerade der letzte Aspekt wird bedeutsam, wenn man höher korrelierte Verfahren wie Coupled-Cluster mit Dreifachanregungen (CCSD(T)) benutzt, und es werden heutzutage häufig Extrapolationsverfahren angewandt, um das Basissatzlimit einer bestimmten Eigenschaft für eine Korrelationsmethode abzuschätzen [318]. Allgemein hat sich herausgestellt, daß der Fehler eines endlichen Basissatzes in der Regel größer ist, als der Fehler, den man durch die nicht vollständige Wellenfunktion macht. Diese Probleme der konventionellen ab-initio Methoden lassen sich prinzipiell mit Hilfe der Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie beheben, da hier die atomaren Basisfunktionen nicht zur Beschreibung einer von $3 \cdot N$ Elektronenkoordinaten abhängenden korrelierten Wellenfunktion benötigt werden, sondern lediglich zur Beschreibung der molekularen Elektronendichte, welche von den drei Raumkoordinaten abhängt. Damit sind in der Regel viel weniger Basisfunktionen in DFT-Rechnungen notwendig, um nahe an das Basissatzlimit heranzukommen. Darüber hinaus enthält Kohn-Sham DFT die potentielle Möglichkeit, die exakte Dichte eines Mehrelektronensystems zu liefern, sofern das zugrunde liegende exakte Austausch-Korrelationspotential (XC-Potential) bekannt ist (entsprechendes gilt für die *Response*-Dichte in einem zeitabhängigen Kohn-Sham Verfahren (TDDFT), sofern das exakte XC-Potential und der exakte *Response*-Kernel bekannt sind).

Bis zum heutigen Tage ist es jedoch nicht gelungen, eine systematische Verbesserung der Dichtefunktionale hin zu dem von dem zweiten Hohenberg-Kohn Theorem geforderten exakten XC-Funktional zu erreichen, und so existieren zur Zeit eine Reihe von genäherten Funktionalen, welche mehr oder weniger durch das Anpassen an energetische Eigenschaften oder auch theoretische Schranken für das XC-Loch bestimmt wurden. Dabei sind insofern durchaus Erfolge erzielt worden, als sich zeigt, daß neuere Funktionale wie B97 oder HCTH mit einer höheren Genauigkeit elektrische molekulare Eigenschaften für eine Reihe von Molekülen beschreiben können, als entsprechend ältere Funktionale wie z.B. BLYP [319]. Allerdings hat sich auch herausgestellt, daß für die Berechnung von molekularen *Response*-Eigenschaften, wie Dipol-Polarisierbarkeiten oder Hyperpolarisierbarkeiten, der asymptotische Bereich des zugrunde liegenden XC-Potentials von entscheidender Bedeutung ist, da diese Eigenschaften zu großen Teilen durch die Elektronendichte im langreichweitigen Bereich bestimmt werden [320]. Die grundlegende Schwäche von den derzeit verbreiteten GGA's, das richtige langreichweitige $-1/r$ Verhalten des XC-Potentials wiederzugeben, ist in Abschnitt 2.4.2 beschrieben worden. Diese kann in einem konventionellen KS-DFT Verfahren nur auf zwei Weisen behoben werden: zum einen durch die Einführung von $\nabla^2\rho$ enthaltenden Termen in das XC-Funktional oder durch eine direkte Modellierung des XC-

Potentials selbst. Im ersten Fall wird jedoch nicht nur der Rechenaufwand ungleich größer, da zur numerischen Integration über die XC-Dichte die zweiten Ableitungen der Basisfunktionen benötigt werden, sondern es müssen auch große *even-tempered* Basissätze verwendet werden, da die numerische Berechnung der zweiten Ableitung der Dichte ansonsten gewisse Instabilitäten aufweist [61, 62]. Die direkte Modellierung des XC-Potentials hat dagegen den Vorteil, daß wichtige bekannte Eigenschaften des exakten XC-Potentials, wie etwa das langreichweitige $-1/r$ Verhalten oder der Intershell-Peak (s. Abschnitt 2.4.2), direkt angepasst werden können. Allerdings sind die so gewonnenen XC-Potentiale nicht mehr die Funktionalableitungen eines entsprechenden XC-Funktional, welches dann nur indirekt, etwa über das Virial-Theorem, ermittelbar ist [67, 56].

In diesem Abschnitt soll ein XC-Potential präsentiert werden, das sowohl das richtige langreichweitige $-1/r$ Verhalten besitzt, als auch eine gute Beschreibung der Elektronendichte im Kern- und Valenzbereich liefert. Letzteres ist insbesondere für die genaue Beschreibung von molekularen Multipolmomenten wichtig. Zahlreiche Veröffentlichungen haben gezeigt, daß die sogenannten Hybrid-Funktionale, d.h. Funktionale, deren Austauschbeitrag teilweise aus einem genäherten lokalen X-Funktional gebildet wird und teilweise aus exaktem, nichtlokalen Austausch (meist 20-30%), Ein- und Zweielektroneneigenschaften aus korrelierten ab-initio Rechnungen am besten reproduzieren können (siehe [190], Kapitel 10 für einen Überblick). Die Einführung von exaktem, nichtlokalen Austausch über die adiabatische Verknüpfung [321, 322] stellt einen gewissen Kompromiß dar: zum einen werden durch den exakten Austausch zu einem gewissen Grade die Selbstwechselwirkungsenergiebeiträge des Coulomb-Terms korrigiert, zum anderen garantiert der größere Beitrag des lokalen Austauschfunktionals, daß das XC-Loch nicht zu stark delokalisiert wird, so daß auch dynamische Korrelation beschrieben werden kann. Offenbar führt der erstgenannte Aspekt der Selbstwechselwirkungsenergiekorrektur in den meisten Fällen bei den gegenwärtigen XC-Funktionalen zu einer Verbesserung in der Beschreibung der Elektronendichte nicht nur im langreichweitigen Bereich, sondern auch im Valenzbereich der Moleküle (s.u.). Im Asymptotikbereich liefern die Hybrid-Funktionale nur zu einem gewissen Teil (20-30%) das geforderte $-1/r$ Verhalten, so daß dieser Bereich nach wie vor einer Korrektur bedarf. Es ist darum notwendig, das entsprechende lokale Austauschpotential zu modifizieren, wobei solche Verfahren, wie sie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben wurden, benutzt werden können.

In dieser Arbeit wird das *Bulk*-Potential, d.h. das Potential im Kern- und Valenzbereich durch das PBE0 XC-Potential beschrieben. Das PBE0-Funktional ist die Hybrid-Variante des PBE-Funktional von Perdew, Burke und Ernzerhof, welches allein mit Hilfe von exakten Eigenschaften des XC-Funktional entwickelt wurde und keine empirischen Parameter enthält [323]. In PBE0, auch bekannt unter dem Akronym PBE1PBE, wird ein Anteil von 25% exakten Austauschs eingeführt [324]:

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = E_{xc}^{\text{PBE}} + \frac{1}{n}(E_x^{\text{nonlocal}} - E_x^{\text{PBE}}), \quad n = 4 \quad (6.1)$$

Der optimale Wert von $n = 4$ in Gl.6.1 entspricht näherungsweise dem aus der niedrigsten

Ordnung der Görling-Levy Störungstheorie erhaltenen Wert und liefert a priori, d.h. ohne eine weitere Anpassung, hinreichend genaue Atomisierungsenergien für eine Reihe von kleinen Molekülen [325]. Damit enthält das PBE0-Funktional im Gegensatz zu einer Reihe von anderen modernen XC-Funktionalen keine einstellbaren Parameter. Nichtsdestotrotz hat sich gezeigt, daß dieses Funktional neben einer Reihe von anderen Eigenschaften [324, 326] mit einer äußerst hohen Genauigkeit molekulare elektrische Eigenschaften liefert [327] (s.u.). Es erfüllt damit das Kriterium einer guten Beschreibung des kurz- und mittelreichweitigen Verhaltens für das Modellpotential. Im langreichweitigen Teil des XC-Potentials wird in dieser Arbeit mit einem Anteil von $3/4$ das asymptotisch korrigierte LB94 XC-Potential von Leeuwen und Baerends [57] eingeschaltet, so daß das Modellpotential PBE0AC (PBE0 *Asymptotic Corrected*) wie folgt definiert ist:

$$v_{xc}^{\text{PBE0AC}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (1 - f(\mathbf{r})) \left(\frac{3}{4} v_x^{\text{PBE}}(\mathbf{r}) + v_c^{\text{PBE}}(\mathbf{r}) - [I + \epsilon_{\text{homo}}] \right) + \frac{3}{4} f(\mathbf{r}) v_{xc}^{\text{LB94}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} v_x^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (6.2)$$

$$f(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{für } \mathbf{r} \rightarrow 0 \\ 1 & \text{für } \mathbf{r} \rightarrow \infty \end{cases} \quad (6.3)$$

wobei die Funktion $f(\mathbf{r})$ an einer geeigneten Stelle einen glatten Übergang vom *Bulk*-Potential zum Asymptotik-Potential steuert. Hierfür wird die folgende Funktion von Grüning *et al.* verwendet [72]:

$$f[x(\mathbf{r})] = \frac{1}{1 + e^{-\alpha[x(\mathbf{r}) - \beta]}} \quad (6.4)$$

$$x(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (6.5)$$

Diese Funktion wird zu 1 im asymptotischen Bereich, denn $\mathbf{r} \rightarrow \infty \Rightarrow x(\mathbf{r}) \rightarrow \infty$, und fällt, in Abhängigkeit von den empirischen Parametern α und β , im *Bulk*-Bereich auf 0 ab. Grüning *et al.* haben das Argument $x(\mathbf{r})$ für eine Reihe von Atomen gegen \mathbf{r} aufgetragen und gefunden, daß eine optimale Wahl der Parameter $\alpha = 0.5$ und $\beta = 40$ ist [72]. Mit dem Wert $\beta = 40$ liegt der Wendepunkt der Funktion $f[x(\mathbf{r})]$ für die Atome der ersten und zweiten Periode in einem Bereich von etwa 3.5-5.0 a_0 und der Wert $\alpha = 0.5$ garantiert, daß $f[x(\mathbf{r})]$ in der *Bulk*-Region verschwindet. Der Vorteil dieses Ansatzes von Grüning *et al.*, bezeichnet als GRAC (*Gradient Regulated Asymptotic Correction*), ist die Tatsache, daß die Funktion f nur von der Dichte und dem Dichtegradienten abhängt, so daß das XC-Potential nach wie vor ein echtes Dichtefunktional ist und eine analytische Darstellung besitzt. Der konstante Shift um $-(I + \epsilon_{\text{homo}})$ des *Bulk*-Potentials ist aufgrund des in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Phänomens der *Derivative Discontinuity* notwendig.

Tabelle 6.1: Ionisierungsenergien und HOMO-Orbitalenergien für verschiedene Dichtefunktionale (aug-cc-pVQZ / Werte in a.u.)

System	Funktional	I.P.	ϵ_{HOMO}	Expt.	System	Funktional	I.P.	ϵ_{HOMO}	Expt.
He	LDA	0.893	-0.5704	0.9036	HF	LDA	0.618	-0.3615	0.5896
	BLYP	0.912	-0.5848			BLYP	0.602	-0.3549	
	BPW91	0.906	-0.5820			BPW91	0.602	-0.3553	
	PBE	0.902	-0.5809			PBE	0.603	-0.3562	
	HCTH147		-0.5880			HCTH147	0.601	-0.3505	
	TH1	1.109	-0.5774			TH1		-0.3634	
	THGFC		-0.7644			THGFC		-0.5357	
	PW91	0.903	-0.5832			PW91	0.605	-0.3582	
	B3LYP	0.913	-0.6581			B3LYP	0.599	-0.4215	
	PBE0	0.901	-0.6713			PBE0	0.595	-0.4367	
	B97	0.909	-0.6527			B97	0.598	-0.4173	
	BHHLYP	0.908	-0.7657			BHHLYP	0.587	-0.5173	
	LB94		-0.8513			LB94		-0.6019	
	Ne	LDA	0.815			-0.4983	0.7925	H ₂ O	
BLYP		0.799	-0.4915	BLYP	0.471	-0.2652			
BPW91		0.798	-0.4910	BPW91	0.472	-0.2664			
PBE		0.800	-0.4918	PBE	0.473	-0.2673			
HCTH147			-0.5021	HCTH147	0.468	-0.2604			
TH1		0.805	-0.4887	TH1	0.478	-0.2726			
THGFC			-0.6752	THGFC	0.637	-0.4419			
PW91		0.802	-0.4940	PW91	0.475	-0.2690			
B3LYP		0.797	-0.5717	B3LYP	0.469	-0.3213			
PBE0		0.792	-0.5892	PBE0	0.467	-0.3348			
B97		0.795	-0.5663	B97	0.469	-0.3180			
BHHLYP		0.785	-0.6876	BHHLYP	0.459	-0.4015			
LB94			-0.7822	LB94		-0.4833			
Ar		LDA	0.588	-0.3825	0.5792	CO			LDA
	BLYP	0.575	-0.3734	BLYP			0.512	-0.3311	
	BPW91	0.579	-0.3780	BPW91			0.511	-0.3327	
	PBE	0.579	-0.3787	PBE			0.512	-0.3330	
	HCTH147	0.584	-0.3857	HCTH147			0.508	-0.3277	
	TH1	0.578	-0.3740	TH1				-0.3387	
	THGFC	0.746	-0.5572	THGFC			0.664	-0.5103	
	PW91	0.581	-0.3803	PW91			0.514	-0.3350	
	B3LYP	0.579	-0.4256	B3LYP			0.520	-0.3836	
	PBE0	0.580	-0.4409	PBE0			0.519	-0.3959	
	B97	0.580	-0.4244	B97			0.520	-0.3811	
	BHHLYP	0.577	-0.4979	BHHLYP			0.525	-0.4575	
	LB94		-0.5792	LB94				-0.5271	
	H ₂	LDA	0.597	-0.3774			0.5669	N ₂	LDA
BLYP		0.602	-0.3820	BLYP	0.566	-0.3769			
BPW91		0.601	-0.3832	BPW91	0.568	-0.3779			
PBE		0.598	-0.3825	PBE	0.568	-0.3782			
TH1			-0.3792	TH1	0.562	-0.3720			
HCTH147			-0.3888	HCTH147		-0.3836			
THGFC			-0.5659	THGFC	0.735	-0.5542			
PW91		0.599	-0.3840	PW91	0.570	-0.3805			
B3LYP		0.605	-0.4314	B3LYP	0.581	-0.4363			
PBE0		0.599	-0.4423	PBE0	0.582	-0.4495			
B97		0.601	-0.4292	B97	0.580	-0.4331			
BHHLYP		0.602	-0.5011	BHHLYP	0.595	-0.5207			
LB94			-0.5631	LB94		-0.5839			

Ionisierungspotentiale und HOMO-Energien

In Tabelle 6.1 sind die Ionisierungsenergien und HOMO-Orbitalenergien für eine Reihe von Dichtefunktionalen für einige Atome und Moleküle angegeben (siehe [328] für eine Erläuterung der einzelnen Funktionale; BHHLYP bezeichnet das Becke *Half* und *Half* Funktional mit einem Anteil von 50% exakten Austauschs [321] und LB94 ist das asymptotisch korrekte XC-Potential von Leeuwen und Baerends [57]). Die Ionisierungsenergien sind hierbei als Differenz zwischen der Energie für das neutrale System und der Energie für das entsprechende Kation berechnet worden (dort wo keine Werte angegeben sind, konnte die Kationen-Rechnung nicht konvergiert werden bzw. war eine Berechnung der XC-Energie nicht möglich (\rightarrow LB94); die experimentellen Vergleichsdaten stammen aus [329]). Die verwendeten Funktionale lassen sich in jeweils 3 Gruppen einteilen: in reine GGA's (LDA, BLYP, BPW91, PBE, HCTH147, TH1, THGFC, PW91), in Hybrid-Funktionale (B3LYP, PBE0, B97, BHHLYP) und in modellierte XC-Potentiale (LB94). Vergleicht man die berechneten Ionisierungsenergien mit den entsprechenden HOMO-Energien in Tabelle 6.1, so sieht man sehr deutlich, daß in den meisten Fällen recht große Differenzen zwischen den jeweiligen Werten existieren, wobei in der Regel die berechnete Ionisierungsenergie eine bessere Übereinstimmung mit der experimentellen Ionisierungsenergie zeigt, als die jeweiligen negativen HOMO-Orbitalenergien. Dabei liegen bei den meisten Funktionalen die HOMO-Energien zu hoch, so daß die geforderte Bedingung $I - \epsilon_{\text{HOMO}} = 0$ des exakten XC-Funktional nicht erfüllt werden kann. Allerdings ist beim Vergleich der HOMO-Energien der GGA's und der Hybrid-Funktionale zu beobachten, daß die Werte für die Hybrid-Funktionale deutlich negativer sind, wobei jeweils die Reihenfolge $\epsilon_{\text{HOMO}}(\text{B3LYP}) \approx \epsilon_{\text{HOMO}}(\text{B97}) > \epsilon_{\text{HOMO}}(\text{PBE0}) > \epsilon_{\text{HOMO}}(\text{BHHLYP})$ festgestellt werden kann. Dieses ist offensichtlich eine direkte Folge des Mischens von exaktem Austausch, denn der prozentuale Anteil an exaktem Austausch ist in der oben genannten Reihenfolge der Funktionale $20\% \approx 19.4\% < 25\% < 50\%$, wodurch im asymptotischen Bereich jeweils eine Selbstwechselwirkungsenergiekorrektur von $-\frac{1}{5r} \approx -\frac{1}{5.2r} > -\frac{1}{4r} > -\frac{1}{2r}$ eingeschaltet wird. Dennoch ist auch bei BHHLYP die HOMO-Energie meist noch zu hoch und dies kann nur durch eine effektive Selbstwechselwirkungsenergiekorrektur von $-\frac{1}{r}$ im Asymptotikbereich verbessert werden, wie die HOMO-Energien des LB94 XC-Potentials in Tabelle 6.1 zeigen. Dieses liefert HOMO-Orbitalenergien, die maximal um 6% von den entsprechenden negativen Ionisierungsenergien abweichen, was zeigt, daß in der Tat das asymptotische Verhalten des XC-Potentials die Lage des Energieniveaus für das oberste besetzte Orbital bestimmt. Gleichung 2.61 zeigt, daß letzteres ebenfalls unmittelbar mit dem asymptotischen Verlauf der Elektronendichte zusammenhängt (s.u.). Interessant ist, daß auch die HOMO-Energien des THGFC GGA-Funktional von Handy *et al.* recht vernünftige Abschätzungen für die Ionisierungspotentiale liefert, obwohl dieses keine explizite Asymptotikkorrektur enthält. Dies ist dadurch zu erklären, daß das THGFC XC-Potential direkt an ab-initio XC-Potentiale angepaßt wurde, wobei im Funktional auch höhere Potenzen von ρ als $\rho^{1/3}$ zugelassen wurden, wodurch der Asymptotikbereich besser modelliert werden konnte [330]. Dieses führt aber auch dazu, daß das Funktional nicht mehr

das exakte lokale Dichtelimit erfüllt und kann zu stark fehlerhaften Energien führen, wie die Ionisierungsenergien von THGFC in Tabelle 6.1 zeigen.

In dem PBE0AC Modellpotential sind nun die vertikalen Verschiebungen $-(I + \epsilon_{\text{homo}})$ des *Bulk*-Potentials mit Hilfe der HOMO-Energien des PBE0 Funktionals sowie den entsprechenden experimentellen Ionisierungsenergien aus Lit.[329] berechnet worden. Im allgemeinen Fall mag es sein, daß für die zu berechnenden Systeme keine experimentellen Ionisierungspotentiale zur Verfügung stehen, so daß sie mit Hilfe von ab-initio oder Dichtefunktional-Verfahren in einem separaten Rechenschritt ermittelt werden müssen. Hierbei sei anzumerken, daß es Probleme bei der Berechnung von schwach gebundenen molekularen Komplexen mit unterschiedlichen Elektronegativitäten geben mag. In diesem Fall müßte man das gesamte System in unterschiedliche molekulare Räume aufteilen und das Potential in Gl.6.2 mit jeweils unterschiedlichen Werten für I und ϵ_{homo} in den jeweiligen Fragmentregionen berechnen [72]. Um die separate PBE0-Rechnung zur Ermittlung der HOMO-Energie zu vermeiden, könnte man die Verschiebung $-(I + \epsilon_{\text{homo}})$ auch in jedem Iterationsschritt einer PBE0AC-Rechnung ermitteln, wobei man ausgeht von der HOMO-Energie von PBE0 in der ersten Iteration. Es wurden mit dieser Methode jedoch verschiedentliche numerische Instabilitäten festgestellt, so daß das vorher beschriebene Verfahren vorgezogen wurde.

Vergleich mit ab-initio Dichten

In Abbildung 6.1 sind die radialen Dichten (äußerer Bereich) bzw. Differenzdichten zu CCSD(T) (innerer Bereich) verschiedener Methoden für das Neon-Atom aufgetragen. Die CCSD(T)-Dichten wurden dazu über eine *finite-field* Technik mit einer δ -Funktions-Störung ermittelt. Hierbei kann der Verlauf der HF-Kurve im linken Diagramm als (negativer) Korrelationseffekt der CCSD(T) Methode bezüglich der radialen Dichte aufgefaßt werden. Betrachtet man nun die entsprechende Differenzdichte für das LB94 XC-Potential, so kann man starke Abweichungen im Vergleich zu der HF-Kurve erkennen, insbesondere in dem Bereich von $0-1 a_0$, während etwa ab $1.5 a_0$ LB94 eine geringere Abweichung von der CCSD(T)-Dichte aufweist als HF. Dies ist ein Beleg dafür, daß das LB94 Modellpotential keine geeignete Beschreibung für das XC-Potential im Kernbereich liefert [57] und es ist zu erwarten, daß sich dies in fehlerhaften Multipolmomenten des LB94-Potentials für verschiedene Moleküle auswirken wird (s.u.). Das PBE0 Funktional zeigt ähnliche Fehler in der radialen Differenzdichte in dem Bereich von $0-0.5 a_0$ wie HF, jedoch mit einem umgedrehten Vorzeichen. Ab etwa $0.5 a_0$ ist die Dichtedifferenz zwischen PBE0 und CCSD(T) jedoch minimal und in dem Bereich von $1.8-2.5 a_0$ sind die Dichten von PBE0 und CCSD(T) praktisch ununterscheidbar. Das linke Diagramm in Abb.6.1 zeigt, daß das PBE0AC XC-Potential in dem inneren Bereich des Neon-Atoms nahezu exakt die gleiche Differenzdichte zu CCSD(T) wie PBE0 liefert, was genau entsprechend der Konstruktion gemäß Gl.6.2 zu erwarten war. Betrachtet man jedoch die radialen Dichten im asymptotischen Bereich im rechten Diagramm von Abb.6.1, so sieht man, daß das hier zu wenig attraktive PBE0 XC-Potential eine zu diffuse Elektronendichte im Vergleich zu CCSD(T)

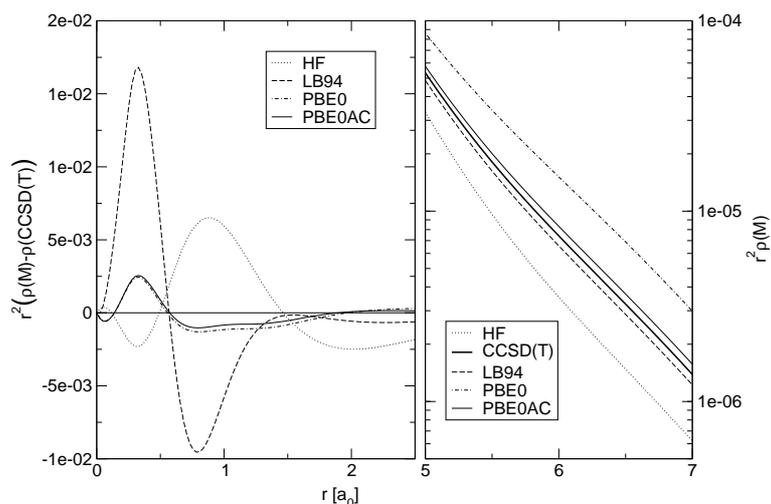


Abbildung 6.1: Neon Atom: Radiale Differenzdichte zu CCSD(T) (innerer Bereich) und radiale Dichte (asymptotischer Bereich) für verschiedene Methoden

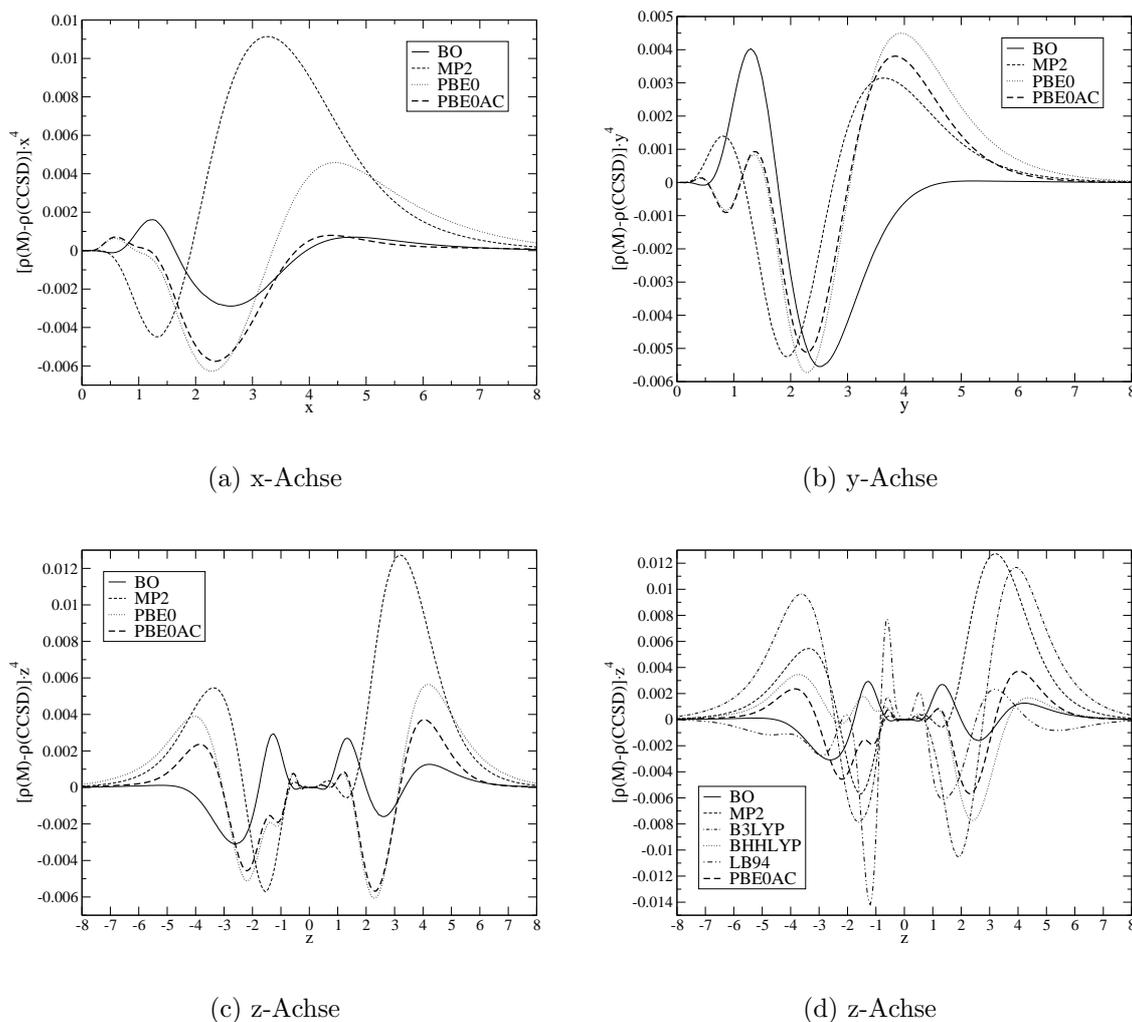


Abbildung 6.2: H₂O Molekül: Differenzdichten zu CCSD entlang der drei Raumachsen multipliziert mit der vierten Potenz des Abstandes vom Massenzentrum (Molekül in yz-Ebene mit O: $y=0.0000$, $z=-0.1239$ / H: $y=1.4308$, $z=0.9837$; aug-cc-pVQZ Basis)

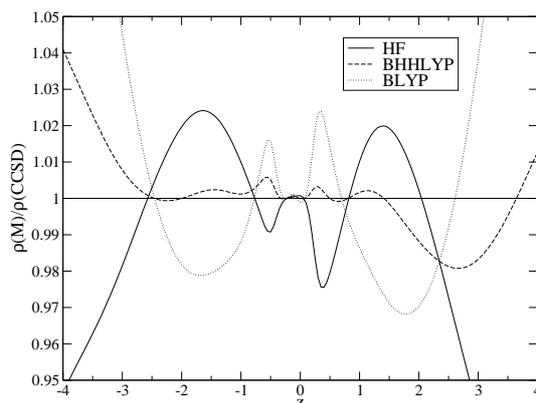


Abbildung 6.3: Verhältnis der HF-, BLYP- und BHLYP-Dichte zur CCSD-Dichte entlang der z -Achse im H_2O Molekül (vgl. Abb.6.2)

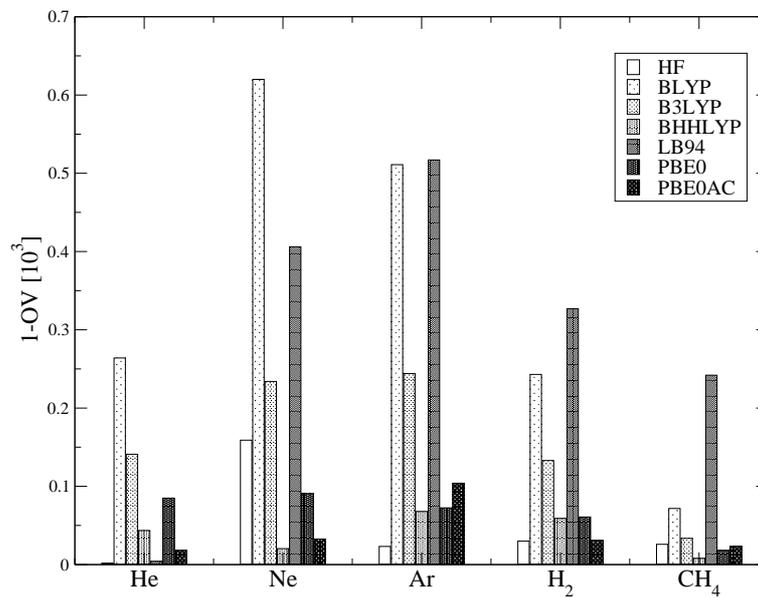
liefert, während die beiden asymptotisch korrigierten XC-Potentiale die CCSD(T)-Dichte, die aufgrund der Elektronenkorrelation natürlicherweise diffuser ist als die HF-Dichte, recht gut reproduzieren können. Dieses Beispiel zeigt damit anschaulich, wie die asymptotische Korrektur in Gl.6.2 funktioniert: im *Bulk*-Bereich werden im wesentlichen die Eigenschaften des zugrunde liegenden GGA-Potentials bzw. Hybrid-Potentials reproduziert, während der $-\frac{1}{r}$ -Verlauf des Modellpotentials im Asymptotik-Bereich zu einer Korrektur der meist zu diffusen Dichten des entsprechenden GGA- oder Hybrid-Potentials führt.

Dieses wird auch sehr gut in Abb.6.2 demonstriert, wo am Beispiel des Wassermoleküls die mit der vierten Potenz des Abstandes vom Massenzentrum skalierte Differenzdichte zu CCSD für verschiedene Korrelationsmethoden aufgetragen ist. Dabei sind die Auftragungen in den Diagrammen 6.2(c) und 6.2(d) jeweils entlang der C_2 -Hauptdrehachse, während die Diagramme 6.2(a) und 6.2(b) den Verlauf der entsprechenden Werte entlang den beiden orthogonal dazu verlaufenden Raumachsen wiedergeben. Die Abbildungen 6.2(a)-6.2(c) zeigen, daß jeweils im inneren Bereich des Wassermoleküls, also dort, wo die Elektronendichte sehr groß ist, PBE0 und PBE0AC prinzipiell ununterscheidbare Dichten liefern, während jeweils eine Aufspaltung beider Kurven in einem Bereich von 3-4 a_0 zu beobachten ist. Dabei ist zu beobachten, daß die PBE0 Dichte in allen Raumrichtungen die CCSD Dichte im asymptotischen Bereich stark überschätzt. Das PBE0AC XC-Potential liefert dagegen im asymptotischen Bereich des Wassermoleküls Dichten, welche gut im Bereich der anderen ab-initio Dichten von BO und MP2 liegen. Dabei fällt auf, daß auch die MP2-Dichte im asymptotischen Bereich im Vergleich zu CCSD zu diffus ist und dort im Vergleich zu PBE0AC eine schlechtere Beschreibung der Elektronendichte liefert. Im inneren Bereich des Wassermoleküls ist die Differenzdichte zwischen PBE0AC und CCSD gut vergleichbar mit der Differenzdichte von BO sowie der Differenzdichte von MP2, was zeigt, daß das PBE0 XC-Potential eine gute Näherung für das exakte XC-Potential (des Hartree-Fock Kohn-Sham (HFKS) Pseudoteilchensystems [331] mit einem Anteil von 1/4 exakten Austauschs) in dieser Region ist.

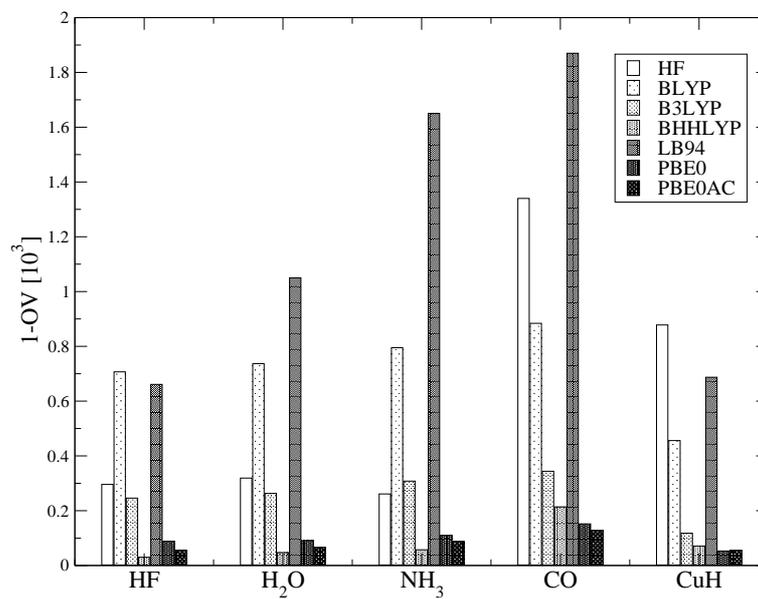
In Abb.6.2(d) ist die Auftragung der mit z^4 multiplizierten Differenzdichten zu CCSD entlang der z -Achse für drei weitere XC-Potentiale gezeigt, namentlich B3LYP, BHHLYP und LB94. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit Diagramm 6.2(c) zu ermöglichen, sind hier zusätzlich die Differenzdichten von BO, MP2 und PBE0AC aufgetragen. Im asymptotischen Bereich ist deutlich zu sehen, daß die drei Methoden B3LYP, BHHLYP und LB94 sehr unterschiedliche Dichten liefern: während B3LYP die CCSD Dichte in diesem Bereich stark übertreibt, sind die Differenzdichten für BHHLYP und LB94 recht gering, wobei allerdings die LB94 Dichte kompakter als die BHHLYP Dichte ist und die CCSD Dichte etwas untertreibt. Im Kernbereich weist die LB94 Dichte jedoch starke Fehler auf, was deutlich an den zwei scharfen Peaks bei $-1 a_0$ in Abb.6.2(d) zu sehen ist. Im Falle von B3LYP führt die zu diffuse Dichte in den äußeren Regionen zu einem 'Ladungsverlust' im Valenzbereich, was durch die zwei Peaks bei -2 und $+2 a_0$ gezeigt wird. Am besten wird die CCSD Dichte im inneren Bereich durch das BHHLYP XC-Potential wiedergegeben. Dieses Ergebnis deutet an, daß die Beimischung exakten Austausches in den Hybrid-Funktionalen nicht nur zu einer Verbesserung in der Beschreibung der asymptotischen Dichte führt, sondern auch der Valenzdichte. Wenngleich die exakte Austauschmatrix bei den Hybrid-Funktionalen nicht mit der Austauschmatrix von Hartree-Fock übereinstimmt, kann man argumentieren, daß dieses eine Folge der Mittelung zwischen zwei Grenzen ist, nämlich der aufgrund der fehlenden Elektronenkorrelation lokal mal zu kleinen oder zu großen HF-Dichte und der GGA-Dichte, die einen zur HF-Dichte genau umgekehrten Fehler liefern kann, da die allgemein zu diffuse Dichte im asymptotischen Bereich durch ein entsprechendes Dichtedefizit im inneren Bereich ausgeglichen werden muß. Dabei darf natürlich nicht vergessen werden, daß der entsprechende Anteil sehr gering ist, da die Dichte im Asymptotikbereich um Größenordnungen kleiner ist als im Valenzbereich. Dennoch zeigt die Auftragung in 6.3, daß genau solch ein gegenläufiger Fehler zur CCSD Dichte bei dem Vergleich zwischen HF und BLYP vorliegt. Das BHHLYP XC-Potential kann man in gewisser Weise als eine Mittelung des BLYP-XC- und des nichtlokalen HF-X-Potentiales sehen, und dieses führt, wie in Abb.6.3 gut zu sehen, zu einer Verbesserung in der Beschreibung der Dichte im Valenzbereich.

Vergleich mit der Brueckner Determinante

In Abschnitt 2.5 ist untersucht worden, ob es abgesehen von offensichtlichen Gemeinsamkeiten, wie bei der Beschreibung der Gesamtelektronendichte oder bezüglich der Lokalität des XC-Loches, auch eine theoretische Verknüpfung zwischen Brueckner Orbitalen und Kohn-Sham Orbitalen gibt. Das Ergebnis dieser Fragestellung ist in Abb.2.9 zusammengefaßt worden, jedoch gibt dieses keine quantitative Aussage über die Gleichheit zwischen BO's und KSO's. Da BO's in gewisser Weise echte korrelierte Orbitale repräsentieren, die in der Lage sind, mit einer guten Genauigkeit molekulare Eigenschaften erster und zweiter Ordnung aus Coupled-Cluster *finite-field* Rechnungen zu reproduzieren [96] (siehe auch Abschnitt 5.3), ist ein direkter Vergleich zwischen letzteren und verschiedenen KSO's aus genäherten Dichtefunktionalen hier von besonderem Interesse. Hierzu sind in Abb.6.4 in indirekter Weise die Determinantenüberlap-



(a) nichtpolare Moleküle



(b) polare Moleküle

Abbildung 6.4: 1-Überlappung der Determinanten verschiedener Methoden mit der Brueckner Determinante (die Werte von CH₄ und CuH sind jeweils mit 10^{-1} multipliziert / aug-cc-pVQZ Basis)

pungen zwischen der Brueckner und der Hartree-Fock sowie verschiedenen KS-Determinanten für diverse Moleküle aufgetragen worden. Da in jedem Fall der Wert der Überlappung nahe bei 1 liegt, sind zur besseren Übersicht die folgenden Werte in den Diagrammen 6.4(a) und 6.4(b) dargestellt worden:

$$1 - \text{OV} = 1 - \langle \Phi_{\text{BO}} | \Phi_{\text{KS}} \rangle = 1 - \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle = 1 - \frac{D_{ab}}{\sqrt{D_{aa}D_{bb}}} \quad (6.6)$$

mit $D_{ab} = \det |\langle a_1 | b_1 \rangle \langle a_2 | b_2 \rangle \dots \langle a_N | b_N \rangle|$. Je kleiner damit die Werte in den Diagrammen 6.4(a) und 6.4(b) sind, desto größer ist die Determinantenüberlappung und desto größer ist die Ähnlichkeit mit Brueckner Orbitalen in dem jeweiligen Fall. Betrachtet man nun Abb.6.4(a), in der verschiedene nichtpolare Atome und Moleküle zusammengefaßt sind, so fällt auf, daß im Vergleich zu den meisten KS-Determinanten die HF-Determinante eine sehr gute Übereinstimmung mit der Brueckner Determinante hat, insbesondere bei Helium und Argon, wo alle hier betrachteten KS-Determinanten eine geringere Überlappung mit der BO-Determinante haben. Dieses ist offensichtlich eine Folge des zugrunde liegenden Korrelationseffektes bei dem jeweiligen Molekül, denn betrachtet man die Ausschläge der HF-Werte bei Neon oder CO und CuH in Abb.6.4(b), welches Systeme mit einem starken Anteil an Elektronenkorrelationseffekt sind, so sieht man eine sehr deutliche Abweichung. Vergleicht man die Werte der verschiedenen KS-Determinanten untereinander, so erkennt man, daß in allen Fällen die BLYP Determinante nur sehr schwach mit der BO-Determinante überlappt, während das Mischen von exaktem Austausch in B3LYP (20%), PBE0 (25%) und BHHLYP (50%) die Determinantenüberlappung systematisch vergrößert, wobei die BHHLYP Determinante in den meisten Fällen, insbesondere bei den polaren Molekülen (Abb.6.4(b)), eine deutlich größere Überlappung mit der BO-Determinante zeigt als die HF-Determinante. Das LB94 XC-Potential, welches keinen exakten Austausch enthält, liefert dagegen eine Wellenfunktion, die mit Ausnahme des Helium-Atomes meist selbst eine schwächere Überlappung mit der BO-Wellenfunktion hat, als die BLYP Determinante. Dieses ist nicht weiter verwunderlich, denn berücksichtigt man, daß die Überlappung im wesentlichen von der Ähnlichkeit der Orbitale im Kern- und Valenzbereich abhängt, so wirkt sich die asymptotische Korrektur des LB94-HOMO-Orbitals mit Ausnahme des Helium-Atomes, wo das HOMO zugleich das einzige besetzte Orbital repräsentiert, nicht auf die Überlappung mit der Brueckner Determinante aus (zwar betrifft die asymptotische Korrektur nicht nur das HOMO, aber dieses ist das einzige Orbital, welches im langreichweitigen Bereich einen signifikanten Beitrag zur Gesamtelektronendichte liefert). Die Diagramme 6.1 und 6.2(d) haben gezeigt, daß LB94 im Valenzbereich starke Abweichungen von korrelierten und selbst unkorrelierten ab-initio Dichten liefert. Interessant ist nun, wie sich die Asymptotikkorrektur im Vergleich zwischen PBE0 und PBE0AC auf die Überlappung mit der BO-Determinante auswirkt. Ein Vergleich der jeweiligen Ausschläge in den beiden Diagrammen in Abb.6.4 zeigt, daß die PBE0AC Determinante in nahezu allen Fällen eine größere Überlappung mit der BO-Determinante hat als die PBE0-Determinante, was hier, analog zu LB94, auf eine bessere Übereinstimmungen der HOMO-Orbitale zurückzuführen ist. Dieses gilt im besonderen

bei den kleineren Systemen, wie He, Ne oder H₂, während bei den größeren Molekülen CH₄ und CuH die Determinantenüberlappung von PBE0AC mit der BO-Determinante sogar etwas geringer ist, als für die PBE0-Determinante. Daß bei den größeren Molekülen die Überlappung der verschiedenen KS-Determinanten mit der BO-Determinante insgesamt geringer wird (die Werte bei CH₄ und CuH sind mit einem Faktor von 10⁻¹ multipliziert), hat keine besondere Bedeutung, da in dem Limit eines unendlich großen Systems zwei Determinanten mit einer Überlappung von nahezu 0 fast die gleiche physikalische Situation beschreiben können, d.h. der Vergleich von Determinantenüberlappungen hat eine umso geringere Bedeutung, je größer das System ist [40].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auf der Basis der Determinantenüberlappung die hier betrachteten Kohn-Sham Orbitale aus genäherten XC-Potentialen durchaus eine große Ähnlichkeit mit Brueckner Orbitalen haben, besonders jene mit einer Beimischung von exaktem Austausch. Diese liefern in vielen Fällen selbst eine größere Übereinstimmung mit der BO-Determinante als die HF-Determinante. Es ist darum zu erwarten, daß die Funktionale mit der größten Determinantenüberlappung zu der BO-Determinante, namentlich BHHLYP und PBE0AC, auch akkurate molekulare Eigenschaften liefern. Dieses soll im folgenden untersucht werden.

Molekulare Eigenschaften

Molekulare Eigenschaften erster (Dipol- und Quadrupolmomente) und zweiter (isotrope und anisotrope Dipolpolarisierbarkeiten) Ordnung sind für eine Auswahl von sechs Molekülen (HF, CO, N₂, H₂O, NH₃ und HCN; siehe [96] für eine genaue Erläuterung der Geometrien) mit verschiedenen Dichtefunktionalen berechnet worden. Als Basissatz wurde dabei durchgängig die aug-cc-pVQZ Basis von Dunning *et al.* verwendet [297]. Der Massenschwerpunkt des jeweiligen Moleküls wurde dabei in den Koordinatenursprung gelegt und die *z*-Achse als Hauptdrehachse des Moleküls gewählt. Die Dipolpolarisierbarkeiten sind als numerische Ableitungen der induzierten Dipolmomente berechnet worden, welche bei einer Feldstärke von 0.0025 a.u. gewonnen wurden.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt, wobei zum Vergleich in den jeweils ersten drei Zeilen die entsprechenden molekularen Eigenschaften für Hartree-Fock, MP2 und CCSD(T) angegeben sind. Die Tabellenwerte zeigen, daß der absolute Elektronenkorrelationseffekt in vielen Fällen sehr gering ist, so daß zum Beispiel bezüglich der Quadrupolmomente oder *r*²-Momente von H₂O eine recht starke Streuung der einzelnen Werte für die Dichtefunktionale zu beobachten ist. Um hierbei nicht allzusehr in einzelne Details zu versinken, werden hier darum nur einige wesentliche Punkte herausgestellt, um den Effekt der Asymptotikkorrektur des PBE0AC-Potentials zu verdeutlichen. Insgesamt zeigt sich, daß bezüglich der Dipol- und Quadrupolmomente die meisten Funktionale durchaus in der Lage sind, den Elektronenkorrelationseffekt der CCSD(T)-Methode zu reproduzieren, wobei wieder sehr auffällig ist, wie sehr die einzelnen Werte von dem Beimischen exakten Austauschs in

Tabelle 6.2: Ein- und Zweielektroneneigenschaften für verschiedene Dichtefunktionale (aug-cc-pVQZ / Werte in a.u.)

System	Funktional	μ_z	Q_{zz}	Q_{xx}	r^2	α	$\Delta\alpha$
H ₂ O	HF	0.779	-0.102	-1.797	13.253	8.506	1.159
	MP2	0.733	-0.109	-1.841	13.746	9.638	0.494
	CCSD(T)	0.729	-0.106	-1.807	13.639	9.490	0.630
	LDA	0.730	-0.114	-1.820	14.010	10.471	0.156
	BLYP	0.707	-0.112	-1.780	14.087	10.572	0.204
	BPW91	0.707	-0.110	-1.778	13.828	10.312	0.237
	PBE	0.706	-0.111	-1.786	13.964	10.434	0.210
	TH1	0.702	-0.112	-1.758	13.630	10.073	0.381
	HCTH	0.706	-0.109	-1.780	13.783	10.236	0.291
	THGFC	0.700	-0.110	-1.743	13.604	9.939	0.470
	PW91	0.708	-0.111	-1.785	13.958	10.415	0.239
	B3LYP	0.729	-0.110	-1.782	13.816	9.904	0.515
	PBE0	0.731	-0.108	-1.787	13.646	9.655	0.573
	B97	0.724	-0.109	-1.779	13.698	9.811	0.518
	BHLYP	0.754	-0.107	-1.787	13.531	9.175	0.853
	LB94	0.774	-0.110	-1.706	13.453	8.162	1.239
PBE0AC	0.732	-0.109	-1.776	13.577	9.462	0.656	
HCN	HF	1.295	2.093	-1.047	24.599	16.755	8.581
	MP2	1.195	1.641	-0.821	24.566	16.534	7.937
	CCSD(T)	1.188	1.697	-0.848	24.512	16.682	8.306
	LDA	1.183	1.716	-0.858	24.752	17.537	8.529
	BLYP	1.164	1.590	-0.795	24.888	17.749	8.655
	BPW91	1.159	1.639	-0.820	24.496	17.392	8.620
	PBE	1.159	1.644	-0.822	24.680	17.540	8.619
	TH1	1.156	1.636	-0.818	24.325	17.218	8.665
	HCTH	1.162	1.642	-0.821	24.504	17.415	8.665
	THGFC	1.154	1.553	-0.777	24.271	17.026	8.794
	PW91	1.160	1.650	-0.825	24.677	17.504	8.629
	B3LYP	1.195	1.721	-0.861	24.701	17.314	8.542
	PBE0	1.197	1.794	-0.897	24.470	17.052	8.495
	B97	1.189	1.757	-0.878	24.536	17.215	8.522
	BHLYP	1.237	1.887	-0.944	24.558	16.888	8.499
	LB94	1.188	1.363	-0.682	24.394	14.875	8.830
PBE0AC	1.196	1.789	-0.895	24.409	16.859	8.459	
CO	HF	-0.105	-1.530	0.765	24.314	12.341	3.211
	MP2	0.108	-1.492	0.746	24.506	13.151	3.644
	CCSD(T)	0.048	-1.466	0.733	24.357	13.056	3.597
	LDA	0.090	-1.478	0.739	24.666	13.701	3.299
	BLYP	0.073	-1.525	0.762	24.697	13.737	3.456
	BPW91	0.086	-1.509	0.754	24.394	13.496	3.440
	PBE	0.086	-1.501	0.751	24.556	13.630	3.435
	TH1	0.070	-1.502	0.751	24.196	13.294	3.458
	HCTH	0.070	-1.506	0.753	24.374	13.491	3.444
	THGFC	0.061	-1.545	0.773	24.137	13.137	3.528
	PW91	0.083	-1.498	0.749	24.548	13.582	3.413
	B3LYP	0.035	-1.510	0.755	24.519	13.277	3.385
	PBE0	0.038	-1.489	0.744	24.348	13.092	3.363
	B97	0.041	-1.494	0.747	24.374	13.186	3.401
	BHLYP	-0.024	-1.499	0.749	24.359	12.760	3.308
	LB94	-0.062	-1.558	0.779	23.980	11.400	3.372
PBE0AC	0.036	-1.486	0.743	24.294	12.949	3.344	

Fortsetzung von Tabelle 6.2:

System	Funktional	μ_z	Q_{zz}	Q_{xx}	r^2	α	$\Delta\alpha$
N ₂	HF		-0.926	0.463	24.098	11.567	5.198
	MP2		-1.189	0.595	24.043	11.496	4.167
	CCSD(T)		-1.118	0.559	24.016	11.727	4.584
	LDA		-1.133	0.567	24.251	12.263	4.634
	BLYP		-1.162	0.581	24.294	12.358	4.769
	BPW91		-1.144	0.572	23.993	12.134	4.752
	PBE		-1.142	0.571	24.145	12.239	4.747
	TH1		-1.127	0.563	23.832	12.016	4.790
	HCTH		-1.132	0.566	23.961	12.118	4.799
	THGFC		-1.162	0.581	23.790	11.914	4.853
	PW91		-1.139	0.569	24.138	12.199	4.740
	B3LYP		-1.104	0.552	24.160	12.039	4.798
	PBE0		-1.073	0.537	23.991	11.873	4.797
	B97		-1.082	0.541	24.017	11.959	4.801
	BHLYP		-1.025	0.512	24.063	11.717	4.904
	LB94		-1.256	0.628	23.753	10.436	4.526
	PBE0AC		-1.071	0.536	23.947	11.779	4.790
HF	HF	-0.756	1.735	-0.867	10.956	4.866	1.319
	MP2	-0.712	1.736	-0.868	11.378	5.556	1.172
	CCSD(T)	-0.708	1.714	-0.857	11.302	5.482	1.239
	LDA	-0.706	1.709	-0.854	11.629	6.071	1.131
	BLYP	-0.689	1.674	-0.837	11.687	6.140	1.199
	BPW91	-0.687	1.673	-0.836	11.507	6.015	1.169
	PBE	-0.687	1.677	-0.839	11.606	6.074	1.181
	TH1	-0.686	1.665	-0.833	11.323	5.888	1.183
	HCTH	-0.690	1.677	-0.838	11.438	5.924	1.205
	THGFC	-0.686	1.660	-0.830	11.318	5.836	1.177
	PW91	-0.689	1.677	-0.838	11.596	6.049	1.200
	B3LYP	-0.708	1.689	-0.845	11.466	5.746	1.234
	PBE0	-0.709	1.694	-0.847	11.343	5.610	1.224
	B97	-0.703	1.684	-0.842	11.380	5.698	1.228
	BHLYP	-0.731	1.710	-0.855	11.225	5.304	1.276
	LB94	-0.762	1.695	-0.848	11.095	4.730	1.237
	PBE0AC	-0.710	1.691	-0.845	11.283	5.508	1.203
NH ₃	HF	-0.636	-2.143	1.071	16.013	12.927	0.475
	MP2	-0.603	-2.233	1.116	16.385	14.201	1.745
	CCSD(T)	-0.599	-2.185	1.092	16.283	14.016	1.581
	LDA	-0.600	-2.246	1.123	16.679	15.436	2.704
	BLYP	-0.579	-2.206	1.103	16.767	15.520	2.772
	BPW91	-0.581	-2.192	1.096	16.427	15.100	2.526
	PBE	-0.580	-2.207	1.104	16.597	15.301	2.645
	TH1	-0.575	-2.152	1.076	16.214	14.700	2.101
	HCTH	-0.577	-2.193	1.097	16.420	15.093	2.508
	THGFC	-0.573	-2.121	1.060	16.166	14.444	1.827
	PW91	-0.580	-2.203	1.101	16.597	15.286	2.578
	B3LYP	-0.597	-2.180	1.090	16.489	14.645	1.965
	PBE0	-0.600	-2.177	1.088	16.274	14.289	1.733
	B97	-0.594	-2.176	1.088	16.340	14.510	1.911
	BHLYP	-0.616	-2.155	1.078	16.213	13.708	1.144
	LB94	-0.609	-1.965	0.982	16.304	12.240	0.097
	PBE0AC	-0.600	-2.167	1.084	16.284	14.114	1.592

dem Funktional abhängen. So ist etwa zu beobachten, daß im Falle von H_2O , HF und NH_3 die GGA's (jeweils die ersten 8 Funktionale in der jeweiligen Spalte, d.h. LDA bis PW91) den CCSD(T)-Korrelationseffekt jeweils übertreiben, während BHHLYP mit 50% exaktem Austausch den Korrelationseffekt in diesen Beispielen untertreibt. Im Falle des CO-Moleküles liefert das BHHLYP Funktional sogar das falsche Vorzeichen für das Dipolmoment. Offensichtlich ist eine Beimischung von 20-25% an exaktem Austausch ideal, denn in allen Fällen liefern die Funktionale B3LYP, PBE0 und B97 die besten Näherungen an die elektrischen Momente der CCSD(T)-Methode. Das LB94 XC-Potential liefert dagegen in vielen Fällen schlechte Dipol- (z.B. bei CO und HF) und Quadrupolmomente (z.B. bei $\text{H}_2\text{O}/xx$ -Komponente oder N_2/zz - und xx -Komponente). Vergleicht man nun die Dipol- und Quadrupolmomente von PBE0 und PBE0AC, so ist in allen Fällen eine nahezu 100%-ige Übereinstimmung zu finden, was der Beleg dafür ist, daß die Elektronendichte aus beiden XC-Potentialen im Valenzbereich, also in dem Bereich, welcher hauptsächlich für die Ausbildung von Dipolen und Quadrupolen verantwortlich ist, *de facto* identisch ist. Dieses trifft jedoch nicht zu für die radialen r^2 -Momente, denn die Asymptotikkorrektur bei PBE0AC führt dazu, daß die Elektronendichte in den äußeren Regionen der Moleküle kompakter wird, womit die r^2 -Momente jeweils etwas kleiner werden. Da nun das PBE0-Funktional äußerst gute r^2 -Momente im Vergleich zu CCSD(T) liefert (siehe Tabelle 6.2), was darauf hindeutet, daß PBE0 in den mittelgroßen Abständen die Elektronendichten recht gut beschreibt, bedeutet dies bei PBE0AC eine Verschlechterung gegenüber CCSD(T) (mit Ausnahme von NH_3 , wo PBE0AC das r^2 -Moment von PBE0 in richtiger Weise korrigiert). Möglicherweise ist dies auch eine Folge der Tatsache, daß in den jeweiligen Fällen die Asymptotikkorrektur bei PBE0AC zu schnell einschaltet, oder es mag zu Unregelmäßigkeiten in der Elektronendichte an dem Wendepunkt der Umschaltfunktion in Gl.6.2 kommen, die sich auf den r^2 -Wert auswirken können.

Deutliche Schwächen weisen die meisten Dichtefunktionale in der Beschreibung der Dipolpolarisierbarkeit auf, wie die Werte in Tabelle 6.2 demonstrieren. Dabei ist auffällig, daß die isotropen CCSD(T)-Polarisierbarkeiten meist mehr oder weniger deutlich übertrieben werden, was eine direkte Folge der zu diffusen Elektronendichte bei den einzelnen Funktionalen ist. Dieser Trend ist bei LB94 drastisch ins Gegenteil verkehrt. Hier sind die Dipolpolarisierbarkeiten in allen Beispielen deutlich kleiner als bei CCSD(T) (und selbst als bei HF, dessen Dipolpolarisierbarkeiten aufgrund der kompakteren Elektronendichte im asymptotischen Bereich jeweils kleiner sind als die der CCSD(T)-Methode). Ein Vergleich zwischen den α -Werten von CCSD(T), PBE0 und PBE0AC zeigt nun, daß die Asymptotikkorrektur eine starke Verbesserung der PBE0 Werte bewirkt und die relativen Fehler der Dipolpolarisierbarkeiten von PBE0AC zu den CCSD(T) Werten sind in allen sechs Beispielen unter 1.1%.

Ein wenig schlechter ist die Übereinstimmung zwischen CCSD(T) und PBE0AC bei der Beschreibung der Anisotropie der Dipolpolarisierbarkeit, welche bei CO, N_2 und HF durch andere Funktionale etwas besser beschrieben werden als mit PBE0AC. Allerdings sind die anisotropen Dipolpolarisierbarkeiten sehr viel empfindlicher bezüglich der Elektronenkorrelationseffekte als

die isotropen, was auch durch die jeweils recht großen Differenzen der $\Delta\alpha$ -Werte von MP2 und CCSD(T) gezeigt wird.

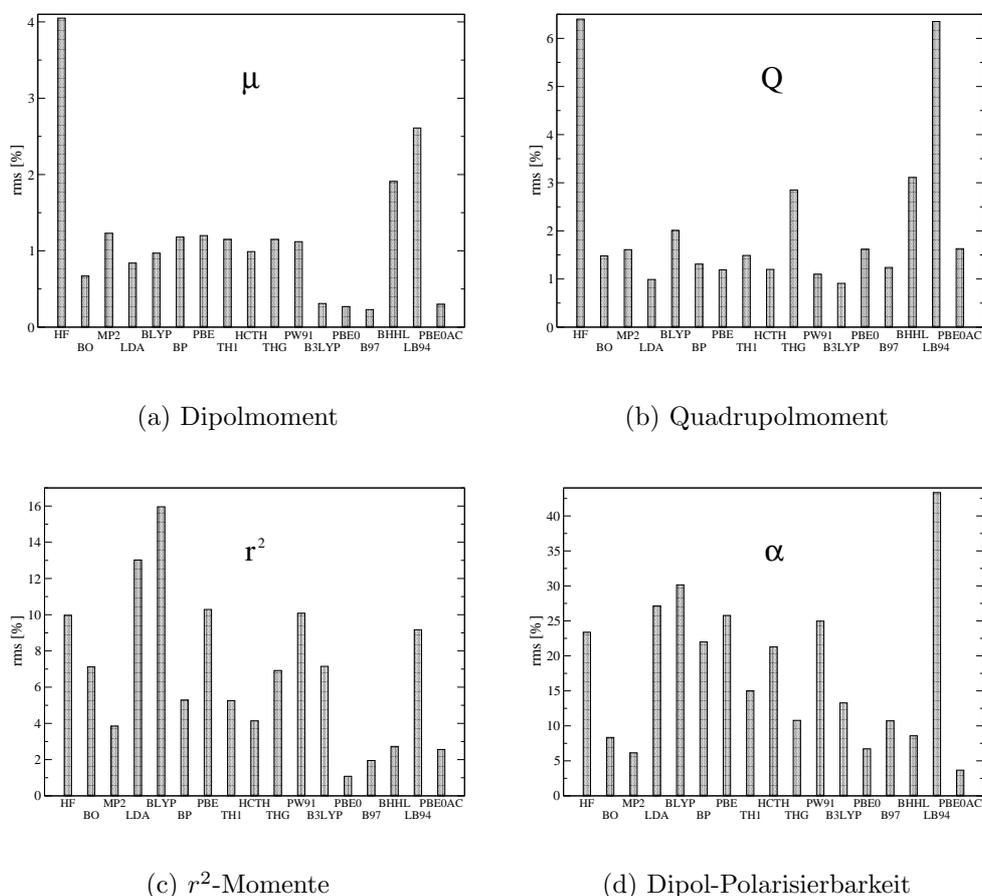


Abbildung 6.5: Mittlere Fehlerquadratabweichungen von molekularen Eigenschaften verschiedener Dichtefunktionale zu CCSD(T)-*finite-field* Werten (betrachtete Moleküle: HF, CO, N₂, H₂O, NH₃ und HCN)

Um einen Gesamtüberblick über den Vergleich zwischen DFT und CCSD(T) bezüglich der einzelnen molekularen Eigenschaften zu erhalten, sind in Abb.6.5 die gemittelten Fehlerquadratabweichungen jeweils zu den CCSD(T) *finite-field* Werten für die 6 untersuchten Systeme aufgetragen. In Diagramm 6.5(a) ist zu erkennen, daß alle Funktionale im Mittel ein Dipolmoment liefern, das eine geringere Abweichung zu dem CCSD(T)-Dipolmoment hat, als Hartree-Fock. Dabei ist eindeutig die Gruppe der vier Funktionale B3LYP, PBE0, B97 und PBE0AC herauszuheben, deren Dipolmomente im Schnitt deutlich weniger als 0.5% von den CCSD(T) Referenzwerten abweichen, was selbst bei den BO- oder MP2-Dipolmomenten nicht der Fall ist (siehe Abb.6.5(a)). Recht große Abweichungen findet man dagegen für BHLYP und LB94. Bei den Quadrupolmomenten sind mit wenigen Ausnahmen (THG, BHLYP und LB94) die gemittelten Abweichungen in allen Fällen mit Werten zwischen 1 und 1.5% etwa gleich, was jeweils eine erhebliche Verbesserung gegenüber den HF Quadrupolmomenten ist, die im Schnitt eine Abweichung von über 6% von den CCSD(T) Quadrupolmomenten haben. Daß hier, an-

ders als bei den Dipolmomenten, keine deutlichen Unterschiede zwischen GGA's und Hybrid-Funktionalen festzustellen sind, mag daran liegen, daß in den meisten Fällen der prozentuale Korrelationseffekt bei den Quadrupolmomenten sehr klein ist (siehe Tabelle 6.2), so daß sich Unterschiede der Dichtefunktionale untereinander nicht so stark hervorheben. Anders sieht dies wieder bei den r^2 -Werten und den Dipolpolarisierbarkeiten aus (Abb.6.5(c) und (d)), wo die Hybrid-Funktionale PBE0(AC), B97 und BHHLYP deutlich am besten abschneiden. Hervorzuheben ist in diesen Beispielen auch, daß die prozentualen Gesamtabweichungen zu CCSD(T) bei den r^2 und α -Werten sehr viel größer sind als bei den Dipol- und Quadrupolmomenten, woraus sich folgern läßt, daß die verschiedenen Funktionale die Elektronendichte im Kernbereich besser beschreiben können, als in den äußeren Bereichen des Moleküls.

Im Vergleich zwischen PBE0 und PBE0AC läßt sich in Übereinstimmung mit den oberen Ausführungen feststellen, daß beide Methoden für das Dipol- und Quadrupolmoment die gleichen Fehler zu den CCSD(T) Referenzwerten liefern (Abb.6.5(a) und (b)), während bei den r^2 -Momenten die PBE0AC-Werte etwas schlechter sind. Die Abb.6.5(c) zeigt aber auch, daß die r^2 -Momente von PBE0AC im Mittel der 6 Moleküle eine deutlich geringere Abweichung zu den CCSD(T)-Werten haben als BO und MP2. Schließlich bestätigt das Diagramm in Abb.6.5(d), daß die Asymptotikkorrektur bei PBE0AC zu einer signifikanten Verbesserung der PBE0-Polarisierbarkeiten führt, wobei mit einer Fehlerquadratabweichung von knapp 4% das PBE0AC XC-Potential von allen hier betrachteten Dichtefunktionalen die deutlich geringsten Fehler zu den CCSD(T)-Referenzwerten hat. Selbst die α -Werte von BO und MP2 haben mit jeweils 6 bzw. 8% eine größere Abweichung von den Dipolpolarisierbarkeiten von CCSD(T).

Die langreichweitige Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen wird zu großen Teilen durch die Dispersionswechselwirkung beschrieben, die gemäß Gl.4.42 in Potenzen von $1/r^n$ entwickelt werden kann, mit dem führenden Term C_6/r^6 . Die sogenannten isotropen und anisotropen Dispersionskoeffizienten C_n bzw. Γ und Δ können als Integral über die entsprechenden isotropen und anisotropen Polarisierbarkeiten der beteiligten Monomere bei imaginären Frequenzen gewonnen werden (siehe Gl.4.43,4.49 und 4.50). Ein Vergleich der Dispersionskoeffizienten aus TDDFT-Rechnungen mit korrelierten ab-initio oder experimentellen Daten kann darum einen Aufschluß darüber geben, wie gut man mit Hilfe von einzelnen Dichtefunktionalen das langreichweitige Verhalten der Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen beschreiben kann. Hierzu sind für eine Reihe von Dichtefunktionalen und Dimersystemen (siehe Tabelle 6.3) die isotropen und anisotropen Polarisierbarkeiten bei jeweils 12 imaginären Frequenzen an den Stützpunkten einer Gauss-Chebyshev Quadratur (siehe [252] für Einzelheiten der Integration) in der aug-cc-pVQZ Basis berechnet worden. Dieses reicht vollkommen für eine hinreichend genaue numerische Integration aus, da die Polarisierbarkeit meist monoton von der imaginären Frequenz abhängt und schnell bei größeren Werten von $i\omega$ auf Null abfällt. Die KS-Response-Rechnungen sind mit einem ALDA-Kernel durchgeführt worden, wobei im Fall der Hybrid-Funktionalen ein Teil des lokalen Kernels mit einem entsprechenden prozentualen Anteil des exakten Austausch-Kernels

Tabelle 6.3: Isotrope und Anisotrope Dispersionskoeffizienten (aug-cc-pVQZ / Werte in a.u.)

	System	HF	BLYP	B3LYP	PBE0	LB94	PBE0AC	CCSD	DOSD ^a
C ₆	He-He	1.375	1.749	1.652	1.602	1.466	1.495	1.463	1.458
	He-Ne	2.714	3.555	3.322	3.204	2.943	3.056	3.010	3.029
	He-Ar	9.091	11.12	10.55	10.15	9.735	9.692	9.644	9.538
	Ne-Ne	5.473	7.340	6.799	6.527	6.019	6.349	6.290	6.383
	Ne-Ar	17.54	22.23	20.84	19.94	19.15	19.46	19.47	19.50
	Ar-Ar	61.95	72.54	69.13	65.93	66.71	64.64	65.35	64.30
	Ne-HF	9.358	12.59	11.63	11.13	10.30	10.84	10.84	10.87
	Ar-HF	31.60	39.92	37.34	35.62	34.47	34.82	35.22	34.73
	H ₂ -H ₂	12.29	13.78	13.33	12.90	13.64	12.53	12.06	12.09
	HF-HF	16.45	22.21	20.43	19.50	18.12	19.02	19.22	19.00
	H ₂ O-H ₂ O	39.54	51.74	47.84	45.56	43.42	44.52	45.36	45.37
	Γ	H ₂ -H ₂	0.1021	0.0993	0.0998	0.0996	0.1024	0.1007	0.1014
HF-HF		0.0729	0.0600	0.0630	0.0641	0.0693	0.0649	0.0671	
H ₂ O-H ₂ O		0.0499	0.0284	0.0342	0.0364	0.0491	0.0385	0.0388	
Ne-HF		0.0694	0.0579	0.0607	0.0616	0.0661	0.0623	0.0644	
Ar-HF		0.0759	0.0613	0.0647	0.0658	0.0719	0.0667	0.0688	
Δ	H ₂ -H ₂	0.0110	0.0103	0.0104	0.0104	0.0111	0.0107	0.0108	0.0108
	HF-HF	0.0058	0.0038	0.0042	0.0044	0.0052	0.0045	0.0047	
	H ₂ O-H ₂ O	0.0026	0.0010	0.0013	0.0014	0.0025	0.0016	0.0016	

^aMeath *et al.* [269, 270, 261]

ausgetauscht wurde.

Die Werte für die isotropen und anisotropen Dispersionskoeffizienten für Hartree-Fock und eine Reihe von Dichtefunktionalen sind in Tabelle 6.3 angegeben. Als Vergleichswerte sind für die jeweiligen Systeme die Dispersionskoeffizienten mit dem *Linear-Response* CCSD Modul des Quantenchemieprogrammes Dalton [332] berechnet worden, wobei die jeweiligen imaginären Polarisierbarkeiten durch eine Entwicklung der Cauchy-Momente gewonnen wurden (im hochfrequenten Bereich ist dabei eine Padé Fortsetzung benutzt worden) [266, 262]. In der letzten Spalte sind DOSD (*Direct Oscillator Strength Distribution*) -Referenzwerte aus den Arbeiten von Meath *et al.* aufgeführt.

Ein Vergleich der C_6 -Werte von HF mit den CCSD- und DOSD-Referenzdaten zeigt, daß analog zu den isotropen Polarisierbarkeiten in den meisten Fällen eine Unterschätzung durch die HF-Werte vorliegt, was dadurch erklärt werden kann, daß die Polarisierbarkeiten bei niedrigen imaginären Frequenzen zu großen Teilen zu dem Gesamtintegral über $\int_0^\infty \alpha^A(i\omega)\alpha^B(i\omega)d\omega$ beitragen und bekannt ist, daß die statischen Dipol-Polarisierbarkeiten mit HF unterschätzt werden. Entsprechend findet man bei BLYP eine jeweilige systematische Übertreibung der CCSD und DOSD Dispersionskoeffizienten um 14-20%. Die Hybrid Funktionale korrigieren dieses Verhalten, wobei PBE0 im Schnitt nur noch um etwa 4% zu große C_6 -Koeffizienten relativ zu DOSD liefert. Sehr uneinheitlich sind dagegen die isotropen Dispersionskoeffizienten von LB94, welche die CCSD- oder DOSD-Werte mal über- und mal untertreiben, zum Teil recht deutlich,

wie z. B. bei HF-HF um 5-6% oder Ne-Ne um 4-6%. Die deutlich besten Abschätzungen für die Dispersionskoeffizienten liefert das PBE0AC XC-Potential, welches im Schnitt eine relative Abweichung von 0.6% von den DOSD-Werten hat, wobei die größte Abweichung bei $\text{H}_2\text{-H}_2$ mit +4% vorliegt. In vielen Fällen findet man sogar eine bessere Übereinstimmung mit den DOSD C_6 -Koeffizienten als mit den CCSD Koeffizienten, wobei auch anzuführen ist, daß die Berechnung der letzteren ungleich aufwendiger ist als eine entsprechende PBE0AC-*Response* Rechnung (z.B. dauerte auf einem DEC-ALPHA Rechner mit 0.5 GHz die CCSD-*Response*rechnung für das HF-Molekül 4.49h, während die KS-*Response*rechnung auf dem gleichen Rechner nach 0.32h beendet war, was einem Geschwindigkeitsfaktor von 14 entspricht).

Bei den anisotropen Dispersionskoeffizienten sind aufgrund der wenigen experimentellen Daten für die anisotropen Polarisierbarkeiten nur für das $\text{H}_2\text{-H}_2$ System DOSD Daten verfügbar, so daß hier bei den anderen Systemen nur ein Vergleich mit den CCSD-Daten bleibt. Die Werte in Tabelle 6.3 zeigen, daß Hartree-Fock im Gegensatz zu den isotropen Dispersionskoeffizienten die Γ - bzw. Δ -Werte von CCSD jeweils deutlich übertreibt, was am auffälligsten bei $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ ist, wo sich der große Korrelationseffekt der anisotropen Polarisierbarkeit von H_2O bemerkbar macht (siehe Tabelle 6.2). Entsprechend anders sieht dieses wiederum bei den Funktionalen BLYP, B3LYP und PBE0 aus, wobei für die jeweiligen Werte von Γ und Δ gilt: $\text{BLYP} < \text{B3LYP} < \text{PBE0} < \text{CCSD}$, wobei die gemittelte Abweichung von PBE0 bezüglich der Γ -Werte -4% und bezüglich der Δ -Werte etwa -7% ist. Recht deutliche Übertreibungen der anisotropen Dispersionskoeffizienten findet man hingegen für LB94, welche teilweise recht ähnlich sind wie die HF-Werte. Das PBE0AC XC-Potential liefert hingegen Γ - bzw. Δ -Werte, die im Schnitt nur um -2% bzw. -3% von den CCSD Referenzwerten abweichen. im Falle von $\Gamma(\text{H}_2\text{-H}_2)$ liefert PBE0AC sogar eine bessere Näherung für den DOSD-Wert als CCSD.

Der Vergleich der isotropen und anisotropen Dispersionskoeffizienten aus KS-*Response*-rechnungen mit akkuraten CCSD- und DOSD-Referenzwerten zeigt damit, daß analog zu den statischen Polarisierbarkeiten die Güte des XC-Potentials von entscheidender Bedeutung ist, um entsprechende ab-initio oder experimentelle Daten reproduzieren zu können. Dagegen scheint die Benutzung des ALDA-Kernels vergleichsweise weniger Fehler hervorzurufen. Dieses mag auch darin begründet sein, daß die ALDA-Näherung im statischen Limit sehr gute Dipolpolarisierbarkeiten liefert, wenn man genaue XC-Potentiale benutzt [173], während die Fehler von ALDA bei höheren Frequenzen sich nicht so sehr auf das Integral in den Gl.4.43,4.49 und 4.50 auswirken, da die imaginären isotropen und anisotropen Polarisierbarkeiten jeweils schnell mit höheren Frequenzen verschwinden.

Fazit

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das asymptotisch korrigierte PBE0AC XC-Potential äußerst verlässliche statische und dynamische molekulare Eigenschaften liefert und somit ein geeigneter Kandidat zur Beschreibung der einzelnen Beiträge von intermolekularen Wechselwirkungen ist. Die Konstruktion des XC-Potentials gemäß Gl.6.2 ist hierbei so gewählt worden,

daß das innere *Bulk*-Potential bereits gute elektrische Eigenschaften erster Ordnung liefert, wie dies beim PBE0-Funktional im Gegensatz zu einer großen Vielzahl von anderen zur Zeit gängigen Dichtefunktionalen der Fall ist. Dieses ist insofern auch ein bemerkenswerter Befund, als das PBE0 Funktional anders als viele andere Funktionale keine gefitteten Parameter enthält. Zwar ließe sich sicherlich durch Anpassung eines geeignet gewählten Dichtefunctionals an direkt von der Elektronendichte abhängende Größen, welche etwa aus CCSD(T)-Rechnungen erhalten werden können, noch Verbesserungen in der Beschreibung des Kernbereiches erzielen, jedoch läuft man bei solchen Fits immer Gefahr, die Beschreibung einzelner Systeme zu verschlechtern, was sowohl durch die Wahl eines zu großen oder zu kleinen Fit-Satzes passieren kann.

Während nun bezüglich der Dipol- und Quadrupolmomente PBE0 und PBE0AC nahezu identische Ergebnisse liefern, führt die Asymptotik-Korrektur des PBE0AC XC-Potentials zu einer deutlichen Verbesserung der statischen und dynamischen Polarisierbarkeiten, so daß zu erwarten ist, daß insbesondere Induktions- und Dispersionsbeiträge innerhalb des KS-SAPT Ansatzes sehr gut durch das PBE0AC-Potential wiedergegeben werden können.

6.2 Kohn-Sham-SAPT in erster intermolekularer Ordnung

In Abschnitt 5.1 ist gezeigt worden, daß die Monomer-Elektronenkorrelationseffekte der Coulomb- und Austauschwechselwirkungsbeiträge erster Ordnung aus der Vielteilchen Symmetrieadaptierten Störungstheorie (SAPT) sehr gut mit einem Eindeterminantenansatz beschrieben werden können, in dem die besetzten Hartree-Fock (HF) Orbitale durch Brueckner Orbitale aus einer Brueckner Coupled-Cluster Doubles Rechnung ersetzt wurden (siehe auch [296, 3]). Für die Energie $E_{pol}^{(1)}$ der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den ungestörten Ladungsverteilungen der Monomere war dies kaum verwunderlich, da vorher gezeigt wurde, daß Brueckner Orbitale bereits einen großen Anteil des Elektronenkorrelationseffektes von molekularen Eigenschaften wie Multipolmomenten und radialen Erwartungswerten erfassen, welche von der Elektronendichte abhängen [96] (siehe auch Abschnitt 5.3). Auf der anderen Seite war der Erfolg des BO-Determinantenansatzes bei der Berechnung der $E_{exch}^{(1)}$ -Termes, welcher durch den Elektronenaustausch zwischen den Monomeren hervorgerufen wird, weniger vorhersagbar, da dieser nicht nur von den Elektronendichten, sondern auch von den Dichtematrizen der Monomere abhängt.

Der Vorteil der Benutzung von Brueckner Orbitalen ist, daß die Berechnung der Wechselwirkungsenergiebeiträge erster Ordnung nur so aufwendig ist wie mit Hartree-Fock Orbitalen, jedoch die wichtigsten Anteile der Elektronenkorrelationseffekte der Wechselwirkungsenergie erfaßt. Allerdings ist die Berechnung der Brueckner Determinante sehr viel teurer als die der HF Determinante. Da Kohn-Sham (KS) Orbitale ebenso wie Brueckner Orbitale die Beschreibung von Elektronenkorrelationseffekten der Elektronendichte auf Eindeterminantenniveau ermögli-

chen, führt dies zu der unmittelbaren Frage, ob Orbitale, welche mit modernen Dichtefunktionalansätzen generiert wurden, mit vergleichbarer Genauigkeit die Korrelationseffekte der Wechselwirkungsenergien erster Ordnung erfassen können. Bezüglich elektrischer Eigenschaften erster Ordnung konnte bereits im letzten Abschnitt gezeigt werden, daß einige Dichtefunktionale durchaus in der Lage sind, die Referenzwerte von hoch korrelierten ab-initio Methoden zu reproduzieren, insbesondere solche mit einem 20-30%-igen Anteil an exaktem Austausch, wie B3LYP, B97 oder PBE0(AC). Zudem konnte in Abschnitt 6.1 anhand der Determinantenüberlappung gezeigt werden, daß bei solchen Fällen, wo der Elektronenkorrelationseffekt groß ist, viele KS-Determinanten, insbesondere solche aus Hybrid-Funktionalen, eine größere Ähnlichkeit mit der Brueckner-Determinante zeigen, als die HF-Determinante.

In diesem Abschnitt soll nun demonstriert werden, daß die Wechselwirkungsenergien erster Ordnung akkurat mit Hilfe des in Abschnitt 6.1 eingeführten asymptotisch korrigierten PBE0AC XC-Potentials beschrieben werden können. Die Ergebnisse für $E_{pol}^{(1)}$ und $E_{exch}^{(1)}$ werden hierbei verglichen mit den entsprechenden Energien aus einer Reihe von anderen XC-Potentialen, wie auch mit den entsprechenden BO- und Standard-SAPT-Werten.

Der Test-Satz von Dimeren ist der gleiche wie in Abschnitt 5.2 und umfaßt die Systeme He_2 , Ne_2 , Ar_2 , NeAr , NeHF , ArHF , $(\text{H}_2)_2$, $(\text{HF})_2$ und $(\text{H}_2\text{O})_2$, welche einen weiten Bereich von Wechselwirkungsenergien umfassen (siehe Tabelle 5.2 oder Lit.[296] für eine Beschreibung der einzelnen Geometrien und deren entsprechenden Notation). Es wurden ferner die gleichen dimerzentrierten Basissätze bestehend aus den aug-cc-pVQZ Gaußbasissätzen [297] für die Edelgasdimere und $(\text{H}_2)_2$ sowie den aug-cc-pVTZ Basissätzen für die anderen Systeme benutzt.

Alle DFT-Rechnungen sind mit dem Molpro-Programmpaket [308] durchgeführt worden. Da im Falle der intermolekularen Wechselwirkungen die Güte der Resultate stark von der Genauigkeit der numerischen Integration abhängt, sind jeweils möglichst feine radiale und angulare Grid-Einstellungen gewählt worden. Die Liste der Akronyme der verschiedenen verwendeten Standard XC-Potentiale (XCPs) umfaßt PBE, BLYP, BP86, B3LYP, B3P86, BHandH (abgekürzt als BHH) und BHandHLYP (BHLYP) (siehe Molpro's Benutzerhandbuch [328] für vollständige Referenzen). Obwohl einige dieser XCPs nicht standardmäßig in Molpro implementiert sind, können sie durch die flexible DFT-Inputstruktur des Programmes konstruiert werden. Es sind ferner Routinen für LB94 [57] und PBE0AC (siehe Abschnitt 6.1) hinzugefügt worden. Molpro wurde ebenfalls dazu benutzt, um die Brueckner Orbitale mit Hilfe seiner effizienten Implementierung der Brueckner Coupled-Cluster-Doubles (BCCD) Methode [28] zu generieren. Im Unterschied zu der Arbeit aus [296] sind dabei alle Elektronen korreliert worden.

Die verschiedenen Sätze von Orbitalen sind daraufhin an das SAPT-Programm von Jeziorski *et al.* [248] übergeben worden. Die Coulombenergien erster Ordnung $E_{pol}^{(1)}(\text{M})$ aus den Orbitalen der verschiedenen XCPs werden im folgenden verglichen mit den entsprechenden Hartree-Fock Energien $E_{pol}^{(1)}(\text{HF}) = E_{pol}^{(10)}$ und mit den korrelierten Gesamtenergien $E_{pol}^{(1)}(\text{M}) = E_{pol}^{(10)} + \epsilon_{pol}^{(1)}(\text{M})$. Hierbei steht $\epsilon_{pol}^{(1)}(\text{M})$ mit $\text{M}=\text{MP2}_{resp}$ für die Møller-Plesset Korrelationskorrektur bis zur zweiten Ordnung im Fluktuationpotential, und entsprechend $\text{M}=\text{MP3}_{resp}$ für die Korrektur in drit-

ter Ordnung des Fluktuationspotentials, wobei beide Beiträge Orbitalrelaxationseffekte beinhalten [333, 244]. Die Austauschenergien erster Ordnung $E_{exch}^{(1)}(M)$ werden verglichen mit den Hartree-Fock Austauschenergien $E_{exch}^{(1)}(HF) = E_{exch}^{(10)}$ und ihren entsprechenden korrelierten Gesamtbeiträgen $E_{exch}^{(1)}(M) = E_{exch}^{(10)} + \epsilon_{exch}^{(1)}(M)$, wobei $\epsilon_{exch}^{(1)}(M)$ mit $M=MP2$ wiederum für die Korrelationskorrektur bis zur zweiten Ordnung im Fluktuationspotential der Monomere steht (mit Ausschluß von Orbitalrelaxationseffekten), während $M=CCSD$ für die Coupled-Cluster *Singles* und *Doubles* Korrektur steht, in welcher durch die Benutzung von CCSD Anregungsamplituden Teile des Fluktuationspotentials bis ins Unendliche aufsummiert werden [246, 334]. Bei der Berechnung der verschiedenen Korrekturen sind immer alle Elektronen aktiv gewesen.

Coulomb-Wechselwirkungsenergien

Tabelle 6.4 zeigt die Resultate der Coulomb-Wechselwirkungsenergien für die meisten der untersuchten XCPs (die Resultate für BP86, B3P86 und BHH sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden). Um einen Vergleich zu erleichtern, sind auch die entsprechenden HF und korrelierten $MP3_{resp}$ Coulomb-Energien aus Tabelle 5.12 eingefügt worden.

Das BLYP XCP scheitert dramatisch bei der Bestimmung von $E_{pol}^{(1)}$: im Vergleich zu $E_{pol}^{(1)}(MP3_{resp})$ liegen die Fehler in einem Bereich von 50-140% bei den Edelgasen (Eg) und den Eg-HF Dimeren. Diese Dimere bilden eine Gruppe von zehn schwach wechselwirkenden Systemen (wobei jede einzelne Struktur eines Dimers als ein 'System' betrachtet wird), bei denen wenigstens eines der Monomere keine permanenten Multipolmomente hat. Für die nächste Gruppe, bestehend aus drei Geometrien von $(H_2)_2$, ein Repräsentant für ein mittelstark wechselwirkendes System mit Quadrupolmomenten als den ersten nichtverschwindenden permanenten Multipolmomenten, liegt die Abweichung von $E_{pol}^{(1)}$ bei 20-100%. In der letzten Gruppe aus den insgesamt zehn Geometrien der stark wechselwirkenden $(HF)_2$ und $(H_2O)_2$ Dimere mit nichtverschwindenden Dipolmomenten sind die Abweichungen wiederum etwas kleiner und fallen größtenteils in einen Bereich von nur wenigen bis etwa 30%. Allerdings findet man selbst hier einen Fehler von $\sim 90\%$ für Geometrie IV von $(HF)_2$, welche der "magischen" Orientierung [306] entspricht, in der sich die multipolaren Wechselwirkungsenergien gegenseitig wegheben und folglich die Coulombwechselwirkung in diesem Fall besonders klein ist.

Das Mischen von 20% exakten Austauschs in dem B3LYP XCP verringert die Abweichungen von $E_{pol}^{(1)}$ auf einen Bereich von 30-80% in der ersten Gruppe, 15-65% für $(H_2)_2$, und auf wenige bis 20% in der dritten Gruppe, wiederum mit Ausnahme von Geometrie IV von $(HF)_2$, bei welcher ein Fehler von 50% vorliegt. Das PBE0 XCP mit 25% exakten Austauschs repräsentiert eine weitere Verbesserung: die meisten der Coulombwechselwirkungsenergien in der Gruppe der stark wechselwirkenden Systeme sind nun genau innerhalb von 0-10%, wobei die magische $(HF)_2$ Konfiguration mit einem Fehler von 30% zu verzeichnen ist. Jedoch findet man bei den Dimeren bestehend aus Edelgasatomen und $(H_2)_2$ immer noch Abweichungen von 10-55%. Die Vergrößerung des Prozentanteils von exaktem Austausch auf 50% durch die Benutzung des BHHLYP XCP verringert die Abweichungen in der ersten und zweiten Gruppe auf 10-30%,

Tabelle 6.4: KS-SAPT: Coulombenergiebeiträge $E_{pol}^{(1)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	MP3 _{resp}	BLYP	B3LYP	PBE0	LB94	PBE0AC
He ₂		-0.00639	-0.00694	-0.0141	-0.0116	-0.0106	-0.00714	-0.00687
Ne ₂		-0.0203	-0.0261	-0.0628	-0.0467	-0.0408	-0.0258	-0.0293
Ar ₂		-0.231	-0.244	-0.372	-0.319	-0.281	-0.243	-0.241
NeAr		-0.0888	-0.0994	-0.171	-0.141	-0.124	-0.0976	-0.102
NeHF	I	-0.0995	-0.134	-0.275	-0.218	-0.19	-0.133	-0.162
	II	-0.0611	-0.0803	-0.174	-0.132	-0.116	-0.0765	-0.0905
	III	-0.0313	-0.0394	-0.0852	-0.066	-0.0573	-0.0382	-0.0458
ArHF	I	-0.0583	-0.0816	-0.159	-0.122	-0.105	-0.0463	-0.0842
	II	-0.067	-0.0804	-0.149	-0.118	-0.102	-0.0767	-0.0825
	III	-0.0461	-0.0516	-0.086	-0.071	-0.0618	-0.0498	-0.0522
(H ₂) ₂	I	-0.233	-0.299	-0.595	-0.494	-0.416	-0.633	-0.391
	II	-0.307	-0.29	-0.434	-0.393	-0.361	-0.386	-0.329
	III	-0.287	-0.263	-0.309	-0.298	-0.29	-0.275	-0.275
(HF) ₂	I	-10.0	-9.57	-9.78	-9.79	-9.65	-10.2	-9.58
	II	-8.38	-8.31	-8.77	-8.61	-8.46	-8.55	-8.31
	III	-7.16	-6.34	-6.24	-6.48	-6.41	-7.64	-6.4
	IV	-0.541	-0.759	-1.42	-1.13	-0.998	-0.697	-0.853
(H ₂ O) ₂	I	-33.5	-33.1	-34.3	-33.9	-33.3	-34.4	-33.1
	II	-12.3	-11.9	-12.1	-12.1	-11.9	-12.2	-11.8
	III	-5.82	-5.51	-5.4	-5.5	-5.47	-5.67	-5.43
	IV	-5.72	-5.64	-6.34	-6.11	-5.86	-6.02	-5.71
	V	8.44	7.95	6.93	7.4	7.64	7.55	7.62
	VI	3.06	2.65	1.78	2.19	2.36	2.78	2.5

Tabelle 6.5: KS-SAPT: Coulomb-Austauschenergiebeiträge $E_{exch}^{(1)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	CCSD	BLYP	B3LYP	PBE0	LB94	PBE0AC
He ₂		0.0456	0.05	0.109	0.0874	0.0798	0.0514	0.0476
Ne ₂		0.0843	0.119	0.244	0.186	0.164	0.107	0.119
Ar ₂		0.789	0.83	1.2	1.04	0.933	0.814	0.807
NeAr		0.313	0.36	0.591	0.492	0.438	0.349	0.36
NeHF	I	0.628	0.83	1.28	1.06	0.957	0.782	0.821
	II	0.233	0.338	0.59	0.463	0.412	0.289	0.326
	III	0.148	0.194	0.342	0.275	0.244	0.182	0.194
ArHF	I	0.55	0.655	0.929	0.795	0.712	0.616	0.623
	II	0.222	0.287	0.471	0.379	0.334	0.253	0.271
	III	0.162	0.188	0.303	0.252	0.222	0.182	0.185
(H ₂) ₂	I	4.0	4.1	5.29	4.87	4.58	4.72	4.28
	II	2.14	2.05	2.75	2.54	2.39	2.3	2.18
	III	0.813	0.799	1.17	1.04	0.97	0.922	0.858
(HF) ₂	I	7.29	8.94	11.2	10.0	9.31	8.43	8.87
	II	5.44	7.04	8.97	7.87	7.31	6.32	6.8
	III	4.17	5.01	6.5	5.78	5.34	4.96	5.05
	IV	2.72	3.59	4.95	4.23	3.88	3.16	3.51
(H ₂ O) ₂	I	54.9	60.1	66.1	62.7	59.8	59.7	59.4
	II	9.52	11.1	13.3	12.1	11.3	10.6	10.9
	III	1.57	1.96	2.63	2.27	2.07	1.77	1.91
	IV	6.13	7.57	9.31	8.29	7.69	6.77	7.28
	V	4.2	4.94	6.18	5.52	5.09	5.1	4.89
	VI	3.3	4.08	5.43	4.73	4.33	3.5	4.01

während in der dritten Gruppe die Abweichungen für die meisten Geometrien ein wenig größer werden als bei PBE0, aber auch homogener sind: bei Geometrie IV von $(\text{HF})_2$ ist der Fehler nun lediglich 10%.

Die mit den KS-Orbitalen des LB94 XCP erhaltenen Coulombwechselwirkungsenergien für die Gruppe der schwach wechselwirkenden Systeme sind, mit Ausnahme von Geometrie I von ArHF, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit $E_{pol}^{(1)}(\text{MP3}_{resp})$. Auf der anderen Seite findet man bei den mittel und stark wechselwirkenden Systemen, daß die LB94 Coulombenergien stärker von den $E_{pol}^{(1)}(\text{MP3}_{resp})$ Werten abweichen als die Resultate von BHHLYP und PBE0. Schließlich zeigt sich, daß das PBE0AC XCP die Vorteile seiner kurz- und langreichweitigen XCP-Komponenten PBE0 und LB94 vereinigt: $E_{pol}^{(1)}(\text{PBE0AC})$ ist gleichförmig näher bei $E_{pol}^{(1)}(\text{MP3}_{resp})$ für alle drei Gruppen als dies bei irgendeinem der anderen XCPs der Fall ist, auch wenn einige der anderen XCPs bessere Resultate für einzelne Gruppen der Systeme liefern.

Dieses wird in Abbildung 6.6 deutlich, in welcher die prozentualen Abweichungen δ für alle untersuchten XCPs gemittelt über alle 23 Systeme zusammen mit den entsprechenden mittleren absoluten prozentualen Abweichungen ϵ aufgetragen sind. Dabei sind die Abweichungen sowohl bezüglich MP3_{resp} , wie in der oberen Diskussion benutzt, als auch mit Bezug auf MP2_{resp} berechnet worden. MP3_{resp} liefert nicht notwendigerweise immer bessere korrelierte Dichten als MP2_{resp} , wie z.B. für das Fluorwasserstoffmolekül gezeigt wurde [10] (siehe auch die Diskussion in Abschnitt 5.3). Für den hier betrachteten Satz von Dimeren unterschätzt $E_{pol}^{(1)}(\text{HF})$ im Schnitt die absoluten Werte von $E_{pol}^{(1)}(\text{MP3}_{resp})$ und $E_{pol}^{(1)}(\text{MP2}_{resp})$, während die meisten der XCPs die Tendenz haben, sie stark zu überschätzen. Alle XCPs mit Ausnahme von LB94 und PBE0AC stimmen mit wenigen bis 10% besser mit MP2_{resp} überein als mit MP3_{resp} . Unter der Forderung daß, um verwendbar zu sein, ein XCP zumindest die mit HF erhaltenen Resultate systematisch verbessern sollte, demonstriert Abb.6.6, daß BLYP, BP86 und B3LYP bei weitem damit scheitern, dieses Kriterium zu erfüllen. B3P86, PBE0 und BHH reproduzieren $E_{pol}^{(1)}$ etwas besser als HF wenn man einen Vergleich mit MP2_{resp} anstellt und etwas schlechter als HF bei einem Vergleich mit MP3_{resp} , und BHHLYP stellt nicht wirklich eine Verbesserung zu $E_{pol}^{(1)}(\text{HF})$ dar. PBE0AC ist das einzige XCP, welches die Coulombwechselwirkungsenergien aus korrelierten Monomer-Elektronendichten mit einer insgesamt guten Genauigkeit reproduziert und es erfüllt das obere Kriterium dieses signifikant besser zu tun als HF. Ferner zeigt Abb.6.6, daß, ähnlich zu den mit der Brueckner Determinante berechneten Coulombenergien, $E_{pol}^{(1)}(\text{PBE0AC})$ im Schnitt besser mit $E_{pol}^{(1)}(\text{MP2}_{resp})$ als mit $E_{pol}^{(1)}(\text{MP3}_{resp})$ übereinstimmt.

Austausch-Wechselwirkungsenergien

Tabelle 6.5 zeigt die mit einigen XCPs erhaltenen Austauschwechselwirkungsenergien, sowie die entsprechenden Resultate für Hartree-Fock und aus den CCSD-Amplituden (siehe Tabelle 5.13).

Die $E_{exch}^{(1)}$ zeigen ähnliche Trends bezüglich der Variation der XCPs wie bereits für $E_{pol}^{(1)}$ gefunden wurde: im Vergleich zu den CCSD Resultaten verringert sich der maximale Fehler mit

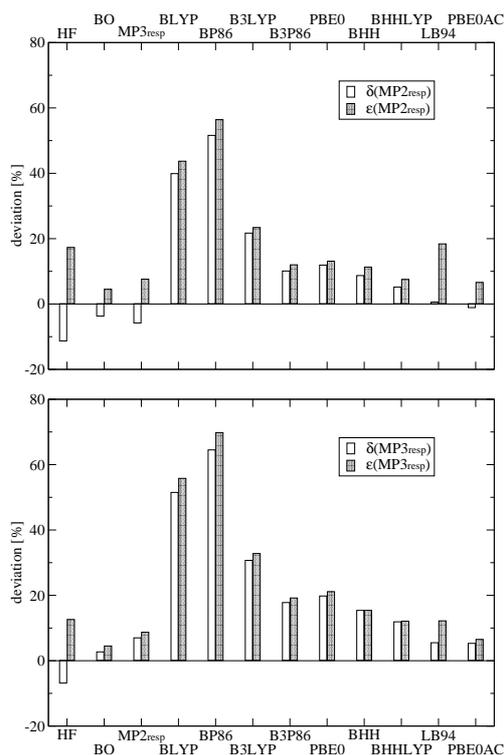


Abbildung 6.6: Mittlere (δ) und mittlere absolute (ϵ) prozentuale Abweichungen der Coulombenergien erster Ordnung von den $MP2_{resp}$ (oben) und $MP3_{resp}$ (unten) Resultaten

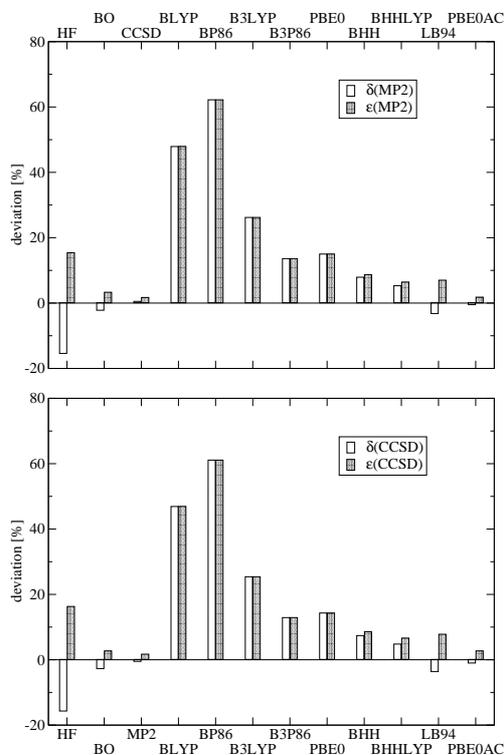


Abbildung 6.7: Mittlere (δ) und mittlere absolute (ϵ) prozentuale Abweichungen der Austauschenergien erster Ordnung von den MP2 (oben) und CCSD (unten) Resultaten

einer wachsenden Prozentzahl von exaktem Austausch im XCP von 120% bei BLYP über 75% bei B3LYP und 60% bei PBE0 runter bis auf 30% bei BHHLYP. Auch hier sind die Fehler in der Gruppe der schwach wechselwirkenden Systeme bedeutend größer als diejenigen der stark wechselwirkenden Systeme. Tatsächlich erhält man mit BHHLYP für die letzte Gruppe recht gute Resultate, wobei alle Fehler unter 5% liegen, aber auch bei den schwach und mittelstark wechselwirkenden Systemen ist $E_{exch}^{(1)}$ (BHHLYP) häufig weniger fehlerhaft als $E_{exch}^{(1)}$ (HF). Die Genauigkeit von LB94 ist vergleichbar mit der von BHHLYP für diese Systeme, jedoch etwas geringer bei den stark wechselwirkenden Systemen. Mit PBE0AC weichen die meisten Austauschenergien nur um wenige Prozent von den CCSD-Werten ab, wobei die maximale Abweichung von 15% für die Geometrie II von ArHF gefunden wird.

Abb.6.7 faßt die globalen Trends in der Form von mittleren prozentualen Abweichungen δ und mittleren absoluten prozentualen Abweichungen ϵ von $E_{exch}^{(1)}$ (M) sowohl für $E_{exch}^{(1)}$ (CCSD) als auch $E_{exch}^{(1)}$ (MP2) zusammen. Sie enthält ebenso die durchschnittlichen Abweichungen derjenigen XCPs, die in Tabelle 6.5 ausgelassen wurden. Die mittleren Abweichungen ändern sich um weniger als 1% wenn man CCSD mit MP2 als Referenzmethode ersetzt, was lediglich eine Konsequenz der Ähnlichkeit der absoluten CCSD und MP2 Austauschwechselwirkungsenergien ist [296], im Gegensatz zu den häufig deutlichen Unterschieden zwischen $MP3_{resp}$ und $MP2_{resp}$ als Referenzmethoden für $E_{pol}^{(1)}$. Ersetzt man die HF-Orbitale durch KS-Orbitale aus BLYP, BP86 und B3LYP, so erhält man eine deutliche Verschlechterung der Resultate für $E_{exch}^{(1)}$ und eine Ersetzung durch Orbitale aus B3P86 und PBE0 führt kaum zu einer Verbesserung. Eine gleichförmige Verbesserung erhält man mit BHH, BHHLYP und LB94, jedoch kommt nur $E_{exch}^{(1)}$ (PBE0AC) so nahe an $E_{exch}^{(1)}$ (CCSD) und $E_{exch}^{(1)}$ (MP2) wie dies für $E_{exch}^{(1)}$ (BO) der Fall ist.

Diskussion

Die steigende Güte der XCPs mit einem anwachsenden Beimischen von exaktem Austausch ist sicherlich zurückzuführen auf die Reduktion der Fehler im Asymptotikbereich (s. Abschnitt 6.1): das XCP verschwindet exponentiell bei generalisierten Gradientennäherungen (GGAs), während das exakte XCP wie $-1/r$ verschwinden sollte (s. Abschnitt 2.4.2). Als Konsequenz verschwinden Valenzorbitale und Elektronendichten aus konventionellen GGAs wie BLYP oder BP86 zu langsam, d.h. sie sind zu diffus. Eine zu diffuse Elektronendichte führt bei typischen van der Waals Abständen zu einer Überschätzung des Betrages der Coulombwechselwirkung zwischen Atomen, da hier die attraktiven Beiträge zwischen dem Kern von A und der Elektronenwolke von Atom B und umgekehrt die repulsiven Kern-Kern und Elektron-Elektron Beiträge überwiegen. Durch die Anwesenheit des exakten Austauschterms verschwindet das B3LYP XCP wie $-1/5r$, das PBE0 XCP wie $-1/4r$ und das BHHLYP XCP wie $-1/2r$, wodurch das Problem verringert wird. Das LB94 XCP ist konstruiert worden, um das exakte asymptotische Verhalten bei großen Abständen zu liefern, was ein wichtiger Faktor für dessen gutes Abschneiden bei den Edelgasdimeren ist. Jedoch ist bekannt, daß das LB94 Potential gravierende Fehler in der Valenzregion von atomaren Ladungsverteilungen liefert [57, 70], was als Konsequenz auch

zu einer schlechten Beschreibung der molekularen Ladungsverteilungen, Multipolmomenten (s. Abschnitt 6.1) und Coulombwechselwirkungsenergien zwischen Molekülen führt. Das aus PBE0 und LB94 kombinierte PBE0AC XCP ist nicht von diesem Problem betroffen: es konserviert die gute Beschreibung der Valenzregion, die man mit PBE0 erhält, und verschwindet asymptotisch korrekt mit $-1/r$ in der asymptotischen Region.

In Abschnitt 4.3 wurde bereits erwähnt, daß die Coulombwechselwirkungsenergie potentiell exakt ist, d.h. exakt, wenn die exakten XCPs der Monomere bekannt sind und eingesetzt werden. Dieses trifft nicht zu für die Austauschwechselwirkungsenergie, denn anders als bei $E_{pol}^{(1)}$, welcher von den Elektronendichten abhängt, hängt $E_{exch}^{(1)}$ von den Elektronendichtematrizen ab (von den Ein- und Zweiteilchendichtematrizen wenn die Einteilchenaustauschnäherung benutzt wird [334]). Selbst wenn die exakten XCPs verwendet werden, ist es nicht nur der Fall, daß die Kohn-Sham Einteilchendichtematrix nicht der exakten elektronischen Einteilchenmatrix entspricht, sondern es kann noch nicht einmal garantiert werden, daß sie eine gute Näherung für letztere ist (siehe [136], S.47 ff.). Allerdings, basierend auf dem Erfolg des Brueckner-Determinantenansatzes zur Berechnung von Austauschwechselwirkungsenergien und der vermuteten Ähnlichkeit zwischen Brueckner und KS-Orbitalen (s. Abschnitt 6.1), könnte man spekulieren, daß die KS-Dichtematrizen die wahren elektronischen Dichtematrizen für die Berechnung von Austauschwechselwirkungsenergien erster Ordnung gut genug wiedergeben. Tabelle 6.5 sowie das Diagramm in 6.7 liefern eine numerische Bestätigung dieser Vermutung, abgesehen von den offensichtlichen Beschränkungen der unvollständigen Basissätze und den nicht-exakten XCPs. Die mittlere absolute Abweichung ϵ von $E_{exch}^{(1)}$ (PBE0AC) zu den entsprechenden MP2 und CCSD Referenzwerten liegt bei nur 3%, und ist damit sogar etwas kleiner als der Fehler ϵ von etwa 7% von $E_{pol}^{(1)}$ (PBE0AC) zu den entsprechenden MP2_{resp} und MP3_{resp} Referenzwerten. Auf ähnliche Weise tendieren auch die Austauschwechselwirkungsenergien von LB94, BHHLYP und BHH zu einer besseren Übereinstimmung mit den Referenzwerten als die entsprechenden Coulombenergien. In Anbetracht der vorangegangenen Diskussion ist dieses sicherlich erstaunlich, da $E_{pol}^{(1)}$ potentiell exakt ist, während $E_{exch}^{(1)}$ dies nicht ist. Man sollte jedoch nicht vergessen, daß die Referenzresultate für diese Größen selber nur Näherungen der exakten Resultate sind, oder präziser der *Full Configuration Interaction* Resultate für den gegebenen Basissatz. Bei BLYP, BP86, B3LYP, B3P86 und PBE0 liegen die mittleren absoluten prozentualen Abweichungen von $E_{exch}^{(1)}$ sowohl zu MP2 als auch CCSD zwischen den ϵ von $E_{pol}^{(1)}$ zu MP2_{resp} auf der einen Seite als auch MP3_{resp} auf der anderen. Dies zeigt, daß die mit einem gegebenen XCP erhaltenen Austauschenergien insgesamt ungefähr so genau oder ungenau sind wie die entsprechenden Coulombenergien. Eine vorangegangene Beobachtung, daß die Coulombenergien in besserer Übereinstimmung mit Referenzwerten sind als die Austauschwechselwirkung, was für das B3LYP XCP gefunden wurde [335], wird nichtsdestotrotz bestätigt durch die vorliegenden B3LYP Resultate im Falle der stark wechselwirkenden Systeme, was höchst wahrscheinlich auf die Dominanz der multipolaren Beiträge zu $E_{pol}^{(1)}$ (MP3) zurückzuführen ist, welche vergleichsweise einfach zu beschreiben sind.

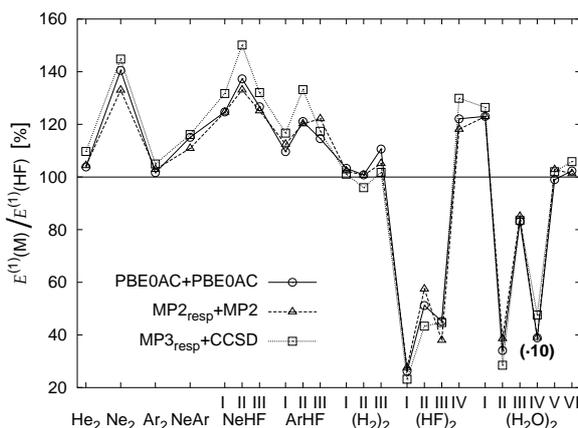


Abbildung 6.8: Gesamtwechselwirkungsenergien erster Ordnung $E^{(1)}(M)$ für verschiedene Elektronenkorrelationsmethoden $M=M_{pol}+M_{exch}$ (im Verhältnis zu den Hartree-Fock Werten $E^{(1)}(HF)$). Die Werte für Geometrie IV von $(H_2O)_2$ sind mit einem Faktor von 10 geteilt worden um in den Plot-Bereich zu passen (die Hartree-Fock Wechselwirkungsenergiebeiträge heben sich hier nahezu gegenseitig auf).

Am Schluß ist es interessant, einen Blick auf die gesamte Wechselwirkungsenergie erster Ordnung $E^{(1)} = E_{pol}^{(1)} + E_{exch}^{(1)}$ zu werfen. Abb. 6.8 vergleicht das Verhältnis $E^{(1)}(PBE0AC)/E^{(1)}(HF)$ mit den entsprechenden Verhältnissen der $MP2_{resp}$ und $MP2$ Korrekturen bzw. $MP3_{resp}$ und $CCSD$ Korrekturen für die Coulomb- und Austauschenergien. Das Diagramm zeigt, daß, mit Ausnahme von $ArHF$, die Gesamtwechselwirkungsenergien aus den $PBE0AC$ KS-Orbitalen zwischen oder sehr dicht bei den Referenzwerten liegen, ähnlich wie die Gesamtwechselwirkungsenergien erster Ordnung, die mit Brueckner Orbitalen erhalten wurden [296].

Fazit

Die Ergebnisse für die Wechselwirkungsenergiebeiträge $E_{pol}^{(1)}$ und $E_{exch}^{(1)}$ zeigen, daß diese mit einer guten Genauigkeit aus KS Orbitalen aus einem modernen, asymptotisch korrigierten XCP erhalten werden können. Die mit $PBE0AC$ KS-Orbitalen erzielten mittleren absoluten prozentualen Abweichungen von korrelierten Vielteilchen SAPT Resultaten liegen in einem Bereich von Null bis wenigen Prozent, ähnlich wie die mittleren Abweichungen, die man mit Brueckner Orbitalen aus $BCCD$ Rechnungen erhält. Dies ermöglicht eine schnelle und recht genaue Bestimmung von Wechselwirkungsenergien erster Ordnung mit Hilfe von DFT Monomer-Rechnungen.

6.3 Induktions- und Austauschinduktionsbeiträge mit dem Kohn-Sham-SAPT Verfahren

In Abschnitt 4.3 wurde erläutert, daß anstelle der vollen Grundzustands- und Induktionswellenfunktionen der Monomere zur Berechnung von Induktionsenergien $E_{ind}^{(2)}$ lediglich statische lineare Dichte-Dichte *Response*-Funktionen (Ladungsdichte-Suszeptibilitätsfunktionen) benötigt werden [253]. Im Rahmen der *Coupled Perturbed* Kohn-Sham (CPKS) Theory sind die resultierenden 'wechselwirkenden' *Response*-Funktionen [168] potentiell exakt, d.h. exakt, wenn das exakte XC-Potential und seine Funktionalableitung benutzt werden. Auf der anderen Seite enthält der Ausdruck für $E_{exch-ind}^{(2)}$ das Operatorprodukt $\hat{V}\mathcal{P}_1$ (s. Gl.4.74), von dem Teile wie ein nichtlokaler Zweielektronenoperator für jedes Molekül agieren. Damit werden anstelle der vollen Grundzustands- und Induktionswellenfunktionen lediglich lineare *Response*-Funktionen der Art Dichte-Dichte *Matrix* benötigt, wobei diese '*Responseudichtematrizen*' die Korrekturen in erster Ordnung der Ein- und Zweielektronendichtematrizen von Molekül A als Reaktion auf das elektrische Potential von Molekül B sind, und umgekehrt. Sicherlich können die mit dem CPKS Ansatz erhaltenen *Responseudichtematrizen* bestenfalls als Näherungen für ihre wahren elektronischen Gegenstücke angesehen werden.

Das Hauptaugenmerk in diesem Abschnitt liegt in der Frage, ob diese Näherungen für die vorliegenden Zwecke genau genug sind. Es werden im folgenden die Resultate für $E_{ind}^{(2)}$ und $E_{exch-ind}^{(2)}$ für verschiedene XC-Potentiale für den gleichen Satz von Dimeren, bestehend aus He_2 , Ne_2 , Ar_2 , NeAr , NeHF , ArHF , $(\text{H}_2)_2$, $(\text{HF})_2$ und $(\text{H}_2\text{O})_2$, wie im letzten Abschnitt präsentiert und mit den entsprechenden Resultaten aus Vielteichen-SAPT Rechnungen verglichen. Ferner wird ein Vergleich mit einem anderen kürzlich vorgeschlagenen Hybrid DFT-SAPT Ansatz angestellt [335]. Dieser beruht auf einer ungekoppelten Darstellung der linearen *Response*-Funktionen, so daß keine seiner Beiträge in zweiter Ordnung potentiell exakt sind [290, 336]. Aus Rechnungen mit nahezu exakten XC-Potentialen ist bekannt, daß ungekoppelte Dipolpolarisierbarkeiten sowohl die gekoppelten als auch experimentelle Resultate stark überschätzen können [173]. Es wird im folgenden untersucht, ob dies, wie hier betrachtet, auch für die nicht-multipolexpanidierten Induktionsenergien zutrifft,

Die Auswahl der Testdimere liefert einen guten Überblick über einen weiten Bereich von induktiven Wechselwirkungen von recht schwach wechselwirkenden Systemen wie He_2 bis zu recht stark wechselwirkenden Dimeren wie $(\text{HF})_2$ oder $(\text{H}_2\text{O})_2$. Die verwendeten Geometrien und Basissätze der Testsysteme sind die gleichen wie in Abschnitt 6.2.

Die DFT Monomerrechnungen sind mit dem Molpro Programmpaket [308] durchgeführt worden, wobei eingebaute Routinen für BLYP, B3LYP und PBE0 sowie eigene Routinen für LB94 und PBE0AC benutzt worden sind. Die CPKS Gleichungen sind numerisch gelöst worden, wobei jeweils das elektrische Potential des Partnermonomers mit einem entsprechend geeignet gewählten Skalierungsparameter als Störung addiert wurde. Das elektrische Potential eines Monomers kann in einem dimer-zentrierten Basissatz einfach aus den Kernanziehungs-

integralen und den mit den Dichtematrizen kontrahierten Zweielektronen-Coulombintegralen erhalten werden. Die Orbitalkoeffizienten aus den gestörten Rechnungen sind daraufhin in die Basis der ungestörten molekularen Orbitale transformiert worden, gefolgt von einer numerischen Differentiation, um die CPKS Koeffizienten, die ein Mischen zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen hervorrufen, zu erhalten (s. Gl.3.13). Dieser Ansatz hat den Vorteil, daß er für jedes beliebige XC-Potential anwendbar ist, ohne daß eine entsprechende Funktionalableitung programmiert werden muß, so daß auf einfache Art und Weise neue XC-Potentiale getestet werden können. Neben dem Aspekt der rechnerischen Effizienz ist der hauptsächlichste Nachteil dieses Verfahrens, daß eine hohe numerische Genauigkeit benötigt wird, und daß man willkürliche Orbitalrotationen zwischen entarteten Orbitalen bei den Berechnungen der verschiedenen Skalierungsparameter eliminieren muß. All diese Aspekte sind in den Rechnungen sorgfältig berücksichtigt worden, indem extrem feine Integrationsgitter für die XC-Potentiale gewählt wurden, nahezu alle Ein- und Zweielektronenintegrale bewahrt wurden, sehr niedrige Konvergenzschwellen für die Dichtematrizen eingestellt wurden und schließlich das Orbitalrotationsmodul von Molpro benutzt wurde. Im Falle von Hartree-Fock konnten $E_{ind}^{(2)}$ und $E_{exch-ind}^{(2)}$ aus der numerischen Differentiation mit denjenigen aus einer analytischen Differentiation durch eine direkte Lösung der *Coupled Perturbed* Hartree-Fock Gleichungen verglichen werden, wodurch die Skalierungsparameter kontrolliert werden konnten. Diese sind jeweils so eingestellt worden, daß die Abweichungen von den analytischen Resultaten höchstens einige Promille bei allen betrachteten Testsysteme betragen.

Die verschiedenen Sätze von KS Orbitalen und CPKS Koeffizienten sind daraufhin an das SAPT Programm übergeben worden [248]. Die Induktionsenergien $E_{ind,c}^{(2)}(M)$ der verschiedenen XC-Potentiale werden im folgenden mit den entsprechenden gekoppelten Hartree-Fock Werten $E_{ind,c}^{(2)}(HF) = E_{ind,resp}^{(20)}$ sowie mit den gesamten korrelierten Energien $E_{ind}^{(2)}(MP2) = E_{ind,c}^{(2)}(HF) + {}^t E_{ind}^{(22)}$ verglichen, wobei letzterer Term die 'wahre' Møller-Plesset Allelektronen-Korrelationskorrektur zweiter Ordnung ist [243, 247]. $E_{ind}^{(2)}(MP2)$ repräsentiert das zur Zeit höchst verfügbare Niveau zur Berechnung von korrelierten Induktionsenergien in SAPT. In gleicher Weise werden die gekoppelten KS Austausch-Induktionsenergien $E_{exch-ind,c}^{(2)}(M)$ mit den entsprechenden gekoppelten HF Werten $E_{exch-ind,c}^{(2)}(HF) = E_{exch-ind,resp}^{(20)}$ und den gesamten korrelierten Energien $E_{exch-ind}^{(2)}(MP2) = E_{exch-ind,c}^{(2)}(HF) + {}^t E_{exch-ind}^{(22)}$ verglichen. Hierbei ist anzumerken, daß der letzte Term zur Zeit noch nicht im SAPT Programm kodiert ist, so daß anstelle dessen die Näherung aus Gl.4.78 [307] zu dessen Berechnung benutzt wurde. Die ungekoppelten *Sum over States* Beiträge, hier bezeichnet als $E_{ind,u}^{(2)}(M)$ und $E_{exch-ind,u}^{(2)}(M)$, sind wie in [335] berechnet worden, jedoch mit Hilfe der Schnittstelle zwischen Molpro und SAPT.

Schließlich wurden die Induktions- und Induktionsaustauschenergien für die verschiedenen XC-Potentiale auch mit Hilfe eines eigenen KS-*Response*programmes berechnet, in dem der XC-Kernel mit Hilfe des LDA-Kernels angenähert wird (s. G.3.34). Die erhaltenen Werte werden mit den jeweiligen 'exakten' Werten aus den numerischen Rechnungen verglichen.

Resultate und Diskussion

Im folgenden werden die ungekoppelten und gekoppelten Kohn-Sham Induktions- und Induktionsaustauschenergien miteinander verglichen, ihre Abweichungen von den entsprechenden Vielteilchen-SAPT Resultaten diskutiert, und die Frage geklärt, ob die Summe aus der Coulombenergie erster Ordnung und der Induktionsenergie zweiter Ordnung sowie deren jeweilige Austauschkorrekturen gut durch den KS-SAPT Ansatz reproduziert werden kann. Ferner wird die Näherung des LDA-Kernels bei der Berechnung der gekoppelten Induktions- und Induktionsaustauschenergie untersucht werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgen diese Vergleiche hauptsächlich in graphischer Form, und da die Wechselwirkungsenergien des vorliegenden Satzes von Dimeren um einige Größenordnungen variieren, werden meist prozentuale Größen herangezogen. Die Tabellen 6.6 und 6.7 zeigen die erhaltenen Werte für $E_{ind}^{(2)}$ und $E_{exch-ind}^{(2)}$ für HF und MP2 sowie für die verschiedenen XC-Potentiale.

Abb.6.9 zeigt das Verhältnis zwischen den ungekoppelten *Sum over States* und den *Coupled Perturbed* Kohn-Sham und Hartree-Fock Beiträgen als eine Funktion des Systems ('System' hier: ein Dimer in einer bestimmten geometrischen Anordnung). Wie bereits vor langer Zeit festgestellt [337], werden mit dem Hartree-Fock Austauschpotential in der ungekoppelten Näherung die Beträge der *Coupled Perturbed* Hartree-Fock Resultate deutlich unterschätzt: die ungekoppelten Induktionsenergien reproduzieren lediglich etwa 80-90% der entsprechenden gekoppelten Werte, und einige der ungekoppelten Austauschinduktionsenergien sogar nur etwa 70%. Dieser Trend ist bei dem LB94 XC-Potential umgekehrt, wo alle ungekoppelten Wechselwirkungsenergien die Beträge der entsprechenden gekoppelten Werte um 5-15%, in einigen Fällen jedoch deutlich mehr, überschätzen. Mit einem konventionellen GGA XC-Potential wie BLYP (nicht in Abb.6.9 gezeigt) liegt kein einheitlicher Trend vor: einige der gekoppelten Induktionsenergien werden etwas unterschätzt (um einige Prozent), die meisten werden um einiges überschätzt (bis zu 20%) und die gekoppelten Austausch-Induktionsenergien werden mit einer Genauigkeit von 5% reproduziert, mit einer leichten Tendenz zur Unterschätzung. Nicht unerwartet ändert das Beimischen von 20% exakten Austausch in dem B3LYP XC-Potential dieses Resultat nicht dramatisch, führt jedoch zu einer Verschiebung der ungekoppelt/gekoppelt Quotienten nach unten. Die erhaltene Tendenz der ungekoppelten B3LYP Induktions- und Austauschinduktionsenergien, ihre entsprechenden gekoppelten Gegenstücke um einige Prozent zu untertreiben, findet man auch für das PBE0 XC-Potential. Schließlich liegt bei PBE0AC eine Abweichung der ungekoppelten von den gekoppelten Induktionsenergien von $\pm 5\%$ vor und bezüglich der Austausch-Induktionsenergien eine Abweichung von 0 bis -10%.

Zwei interessante Punkte aus diesem Vergleich sollten hier das Augenmerk finden. Erstens ist gefunden worden, daß bei Hartree-Fock die Beträge der ungekoppelten Induktionsenergien kleiner als die der gekoppelten sind, was genau dem entspricht, was man auch für die Dipolpolarisierbarkeiten findet, welche für alle hier betrachteten Beispiele kleiner mit der ungekoppelten Näherung sind. Mit dem PBE0 XC-Potential werden die Beträge bei den meisten der Induktionsenergien ebenfalls etwas unterschätzt, wengleich in diesem Fall gefunden wurde, daß die

Tabelle 6.6: KS-SAPT: Induktionsenergiebeiträge $E_{ind}^{(2)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	MP2	BLYP	B3LYP	PBE0	LB94	PBE0AC
He ₂		-0.0011	-0.0011	-0.0031	-0.0024	-0.0021	-0.0012	-0.0011
Ne ₂		-0.0151	-0.0228	-0.0667	-0.0452	-0.0382	-0.019	-0.0217
Ar ₂		-0.299	-0.321	-0.629	-0.496	-0.419	-0.286	-0.297
NeAr		-0.099	-0.112	-0.229	-0.176	-0.15	-0.1	-0.106
NeHF	I	-0.427	-0.493	-0.724	-0.618	-0.569	-0.455	-0.496
	II	-0.0779	-0.111	-0.238	-0.174	-0.151	-0.0899	-0.106
	III	-0.0461	-0.0543	-0.0981	-0.0777	-0.0692	-0.0518	-0.0521
ArHF	I	-0.579	-0.582	-0.756	-0.685	-0.638	-0.564	-0.581
	II	-0.0903	-0.108	-0.223	-0.166	-0.143	-0.0947	-0.103
	III	-0.0781	-0.0767	-0.121	-0.103	-0.092	-0.0782	-0.0754
(H ₂) ₂	I	-0.5	-0.487	-0.646	-0.597	-0.562	-0.546	-0.535
	II	-0.0996	-0.0944	-0.143	-0.127	-0.117	-0.105	-0.0994
	III	-0.0539	-0.0512	-0.0763	-0.068	-0.063	-0.0548	-0.0539
(HF) ₂	I	-3.91	-4.55	-6.09	-5.34	-4.97	-4.14	-4.61
	II	-2.49	-3.17	-4.84	-4.01	-3.65	-2.76	-3.23
	III	-2.38	-2.66	-3.43	-3.07	-2.87	-2.53	-2.66
	IV	-0.922	-1.25	-2.16	-1.71	-1.52	-1.03	-1.22
(H ₂ O) ₂	I	-25.1	-28.4	-34.8	-31.6	-29.8	-26.6	-29.2
	II	-4.11	-4.71	-6.25	-5.49	-5.08	-4.19	-4.74
	III	-0.844	-0.958	-1.32	-1.14	-1.05	-0.826	-0.958
	IV	-2.25	-2.8	-4.24	-3.52	-3.17	-2.36	-2.8
	V	-2.54	-2.82	-3.5	-3.17	-2.96	-2.74	-2.84
	VI	-1.24	-1.52	-2.35	-1.93	-1.73	-1.2	-1.46

Tabelle 6.7: KS-SAPT: Induktions-Austauschenergiebeiträge $E_{exch-ind}^{(2)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	MP2	BLYP	B3LYP	PBE0	LB94	PBE0AC
He ₂		0.00088	0.00092	0.0029	0.0021	0.0019	0.00098	0.00087
Ne ₂		0.0154	0.0232	0.0691	0.0467	0.0394	0.0193	0.0221
Ar ₂		0.294	0.315	0.623	0.49	0.414	0.281	0.292
NeAr		0.102	0.116	0.236	0.182	0.155	0.103	0.109
NeHF	I	0.141	0.163	0.385	0.293	0.254	0.17	0.192
	II	0.0631	0.0898	0.23	0.163	0.139	0.0752	0.0926
	III	0.0277	0.0326	0.0824	0.0609	0.0525	0.0321	0.0353
ArHF	I	0.129	0.13	0.296	0.23	0.197	0.137	0.148
	II	0.0552	0.066	0.19	0.132	0.11	0.0603	0.0702
	III	0.034	0.0334	0.0844	0.0641	0.0538	0.0332	0.0369
(H ₂) ₂	I	0.218	0.212	0.334	0.295	0.271	0.252	0.243
	II	0.0759	0.0719	0.121	0.105	0.096	0.0807	0.078
	III	0.0248	0.0236	0.0454	0.0378	0.034	0.0277	0.0264
(HF) ₂	I	1.83	2.13	3.86	3.16	2.83	2.1	2.46
	II	1.55	1.97	3.77	2.98	2.65	1.83	2.22
	III	0.935	1.05	1.94	1.59	1.42	1.08	1.22
	IV	0.731	0.988	1.99	1.52	1.34	0.836	1.03
(H ₂ O) ₂	I	16.3	18.4	25.5	22.5	20.7	17.8	20.2
	II	2.18	2.5	4.26	3.52	3.14	2.34	2.78
	III	0.281	0.319	0.704	0.541	0.468	0.296	0.375
	IV	1.64	2.04	3.63	2.9	2.57	1.75	2.19
	V	0.885	0.979	1.66	1.38	1.23	1.08	1.11
	VI	0.814	0.998	1.97	1.53	1.33	0.79	1.05

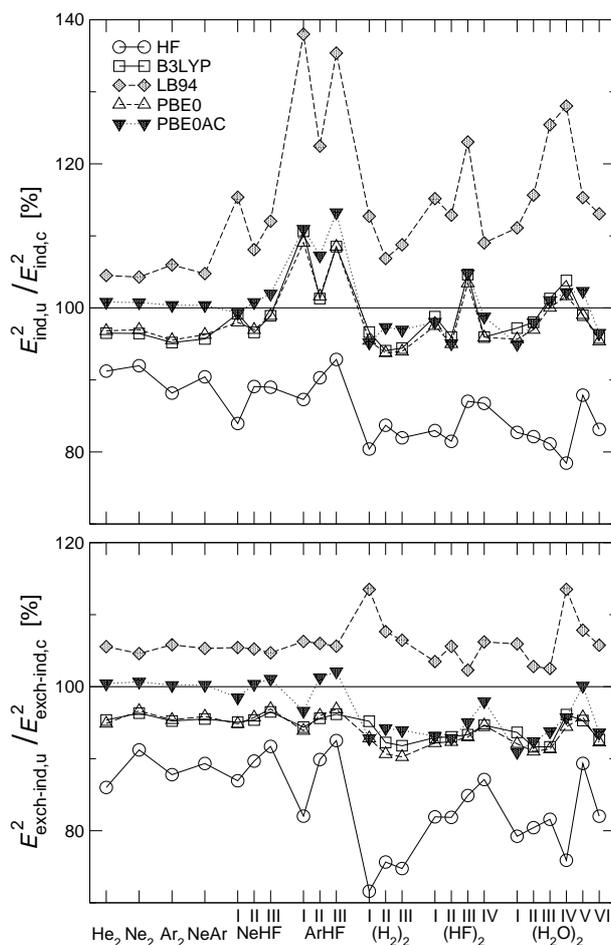


Abbildung 6.9: Verhältnis $E_{ind,u}^{(2)}/E_{ind,c}^{(2)}$ der ungekoppelten und gekoppelten Induktionsenergien (oben) und das Verhältnis $E_{exch-ind,u}^{(2)}/E_{exch-ind,c}^{(2)}$ der entsprechenden Austausch-Induktionsenergien (unten), in Prozent

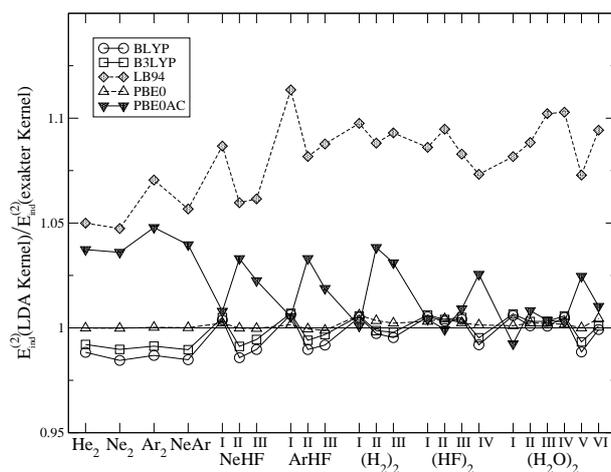


Abbildung 6.10: Verhältnis zwischen den 'exakten' Induktionsenergien und den Induktionsenergien berechnet mit einem LDA-Kernel

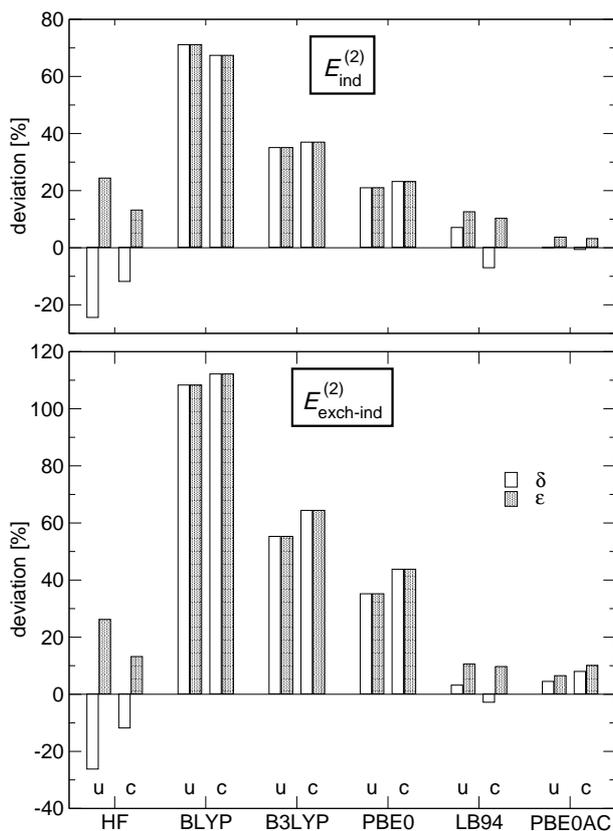


Abbildung 6.11: Mittlere (δ) und mittlere absolute (ϵ) prozentuale Abweichungen der Induktions- (oben) und Austausch-Induktionsenergien (unten) von den MP2 Resultaten

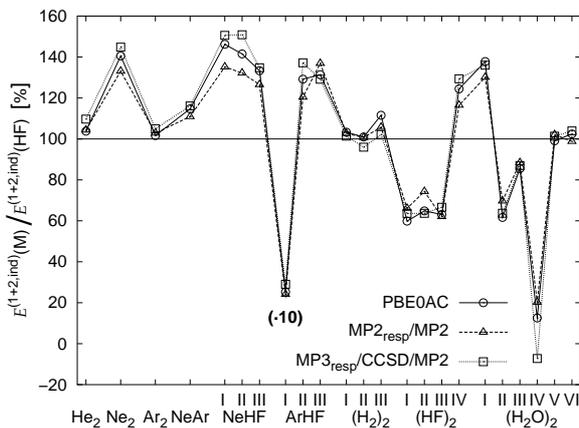


Abbildung 6.12: Summe der Wechselwirkungsenergien erster Ordnung und der Induktions- und Austauschinduktionsenergien $E^{(1+2,ind)}(M) = E_{pol}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} + E_{ind,c}^{(2)} + E_{exch-ind,c}^{(2)}$ für verschiedene Elektronenkorrelationsmethoden M (im Verhältnis zu den entsprechenden Hartree-Fock Werten $E^{(1+2,ind)}(HF)$). Die Werte für Geometrie I von ArHF sind mit einem Faktor von 10 dividiert um in den Plot-Bereich zu passen (die Hartree-Fock Wechselwirkungsenergiebeiträge heben sich nahezu gegenseitig auf).

meisten ungekoppelten Dipolpolarisierbarkeiten überschätzt werden, was in Übereinstimmung mit den Resultaten von Gisbergen *et al.* [173] ist. Anscheinend läßt sich also nicht einmal qualitativ eine Folgerung für das Verhältnis zwischen den gekoppelten und ungekoppelten Induktionsenergien bei mittelgroßen Monomerabständen aus den entsprechenden Verhältnissen der Dipolpolarisierbarkeiten, welche deren langreichweitiges Verhalten bestimmen, machen. Zweitens sind die Ergebnisse des letzten Absatzes in gewisser Weise eine Rechtfertigung für die Vermutung [336], daß der Unterschied zwischen den gekoppelten und ungekoppelten Induktionstermen in einem kombinierten DFT-SAPT Ansatz weniger wichtig sind als in dem konventionellen, auf Hartree-Fock Orbitalen basierenden Vielteilchen-SAPT. Die Berechnung der ungekoppelten Induktionsenergien ist im Vergleich weniger teuer, hauptsächlich aufgrund der Tatsache, daß keine CPKS Gleichungen gelöst werden müssen. Damit können wichtige Einsparungen in Anwendungen erreicht werden, wo eine Genauigkeit von wenigen Prozent als hinreichend angesehen wird. Allerdings sollte man mit dieser Näherung vorsichtig sein, da einige Fälle gefunden wurden, wo der Fehler 10% übersteigt. Es sollte ferner auch angemerkt werden, daß in Fällen wie dem Beryllium-Atom die ungekoppelte Dipolpolarisierbarkeit um einen Faktor von mehr als etwa zwei überschätzt wird, selbst wenn ein nahezu exaktes XC-Potential benutzt wird [173]. Dieses muß zu drastischen Fehlern bei großen intermolekularen Abständen führen.

In Abb.6.10 ist das Verhältnis zwischen den KS-Induktionsenergien aus einem LDA-Kernel und dem exakten XC-Kernel für alle 23 Systeme dargestellt. In nahezu allen Fällen sind die jeweiligen Unterschiede mit Abweichungen von -3 bis +5% recht gering, mit Ausnahme von LB94, wo die Abweichung der $E_{ind}^{(2)}$ (LDA Kernel) zwischen +5 und +14% liegen. Auffällig ist hierbei, daß die Differenzen zwischen $E_{ind}^{(2)}$ (LDA Kernel) und $E_{ind}^{(2)}$ (exakter Kernel) bei den beiden asymptotisch korrigierten XC-Potentialen jeweils größer sind als bei BLYP, B3LYP und PBE0. Allerdings werden mit LB94 in allen Fällen die 'exakten' Induktionsenergien jeweils um mindestens 5% überschätzt, während bei PBE0AC in der Gruppe der stark wechselwirkenden Systeme die Unterschiede zwischen beiden Ansätzen meist verschwindend gering sind. Dieses ist sicherlich eine Folge der absoluten Größen der Induktionsenergien (s. Tabelle 6.6), denn es fällt auf, daß bei den Edelgasdimeren und jeweils den Geometrien II und III der Dimere NeHF, ArHF und $(H_2)_2$, alle Systeme mit sehr kleinen absoluten Induktionsbeiträgen, die Abweichungen der $E_{ind}^{(2)}$ (LDA Kernel) im Vergleich immer etwas größer sind. Klammert man LB94 einmal aus, so zeigt sich insgesamt, daß die Benutzung eines lokalen XC-Kernels nur kleinere Fehler mit sich bringt, was insbesondere für Rechnungen mit größeren Systemen von Wichtigkeit ist, da hier die Berechnung der XC-Kopplungsmatrix zu einem rechenkritischen Faktor werden kann. Der hier angestellte Vergleich zwischen $E_{ind}^{(2)}$ aus einem LDA Kernel und einem exakten Kernel ist auch in Übereinstimmung mit den Resultaten von Gisbergen *et al.*, welche Polarisierbarkeiten mit nahezu exakten XC-Potentialen und einem LDA Kernel berechnet haben, und dabei jeweils eine gute Übereinstimmung mit korrelierten ab-initio und experimentellen Daten gefunden haben [173].

Abb. 6.11 faßt die Abweichungen der mit den verschiedenen XC-Potentialen berechne-

ten Induktionsterme von den entsprechenden Vielteilchen-SAPT Resultaten $E_{ind}^{(2)}(\text{MP2})$ und $E_{exch-ind}^{(2)}(\text{MP2})$ zusammen. Die Abweichungen sind in der Form von mittleren prozentualen Abweichungen δ und mittleren absoluten prozentualen Abweichungen ϵ , gemittelt über die 23 Systeme, sowohl für den gekoppelten als auch den ungekoppelten Ansatz angegeben. Die Austausch-Induktionsenergien zeigen hauptsächlich die gleichen Trends bezüglich der Variation des XC-Potentials wie die Induktionsenergien, in Übereinstimmung mit den Resultaten für die Beiträge erster Ordnung (s. Abschnitt 6.2). Während die Hartree-Fock Resultate im Schnitt die Beträge der korrelierten Beiträge unterschätzt, kann man bei den meisten XC-Potentials eine Überschätzung beobachten. Systematische Verbesserungen gegenüber den Hartree-Fock Induktionstermen erhält man mit LB94 und PBE0AC, während BLYP, B3LYP und PBE0 bei der Bestimmung der korrelierten Induktionsterme vollständig versagen. Das LB94 XC-Potential untertreibt im Durchschnitt die korrelierten Induktionsterme, wenn es in Verbindung mit dem CPKS Ansatz benutzt wird. In der ungekoppelten Näherung wird dieses durch die relative für LB94 gefundene Übertreibung der Induktionsterme überkompensiert. Mit PBE0AC weichen sowohl die gekoppelten als auch ungekoppelten Induktionsenergien im Schnitt um weniger als 4% von $E_{ind}^{(2)}(\text{MP2})$ ab, und auch die maximalen Abweichungen liegen bei nur etwa 10%. Auf den ersten Blick scheint PBE0AC im Falle der Austauschinduktionsenergien weniger gut abzuschneiden, welche im Schnitt um 7% mit dem ungekoppelten und 10% mit dem gekoppelten Ansatz von $E_{exch-ind}^{(2)}(\text{MP2})$ abweichen. Allerdings sollte nicht übersehen werden, daß die Vielteilchen-SAPT Werte $E_{exch-ind}^{(2)}(\text{MP2})$ auf einer Abschätzung der 'wahren' Korrelationskorrektur basieren (s.o.), was diesen Vergleich etwas fragwürdig macht. Ferner besteht keine Garantie, daß die MP2 Näherung für die Induktionsenergien nahe genug bei den exakten korrelierten Werten liegen. Es mag sehr gut möglich sein, daß sowohl die Induktions- als auch die Austausch-Induktionsenergien aus PBE0AC genauer sind als die hier als Benchmarkwerte benutzten $E_{ind}^{(2)}(\text{MP2})$ und die abgeschätzten $E_{exch-ind}^{(2)}(\text{MP2})$.

Schließlich ist es interessant, die Genauigkeit der Summe aus den Coulomb- und Austauschbeiträgen erster Ordnung sowie den gekoppelten Induktions- und Austausch-Induktionsbeiträgen in zweiter Ordnung für das KS-SAPT Verfahren mit dem PBE0AC Modellpotential abzuschätzen. Abb.6.12 vergleicht die in dieser Summe enthaltenen prozentualen Korrelationseffekte mit entsprechenden Werten bei zwei unterschiedlichen Niveaus für das Vielteilchen-SAPT. Diese beiden Niveaus haben gemeinsam, daß sie die MP2-Korrekturen für die $E_{ind}^{(2)}$ und $E_{exch-ind}^{(2)}$ benutzen, wie hier beschrieben. Sie unterscheiden sich in der Behandlung der Beiträge in erster Ordnung: in einem Fall wird die Kombination $\text{MP2}_{resp}/\text{MP2}$ für die Coulomb- bzw. Austauschenergien benutzt, und in dem anderen Fall die Kombination $\text{MP3}_{resp}/\text{CCSD}$ (s. Abschnitt 6.2). Augenscheinlich funktioniert der KS-SAPT Ansatz sehr gut, wenn KS Orbitale und CPKS Koeffizienten aus Rechnungen mit dem PBE0AC XC-Potential benutzt werden: die Resultate sind immer zwischen oder liegen sehr dicht bei den zwei verschiedenen Vielteilchen-SAPT Resultaten.

Fazit

In diesem Abschnitt konnte demonstriert werden, daß der kombinierte KS-SAPT Ansatz in der Lage ist, mit einer guten Genauigkeit Induktions- und Austausch-Induktionsenergien zweiter Ordnung vorherzusagen, vorausgesetzt man benutzt ein ausgewogenes, asymptotisch korrigiertes XC-Potential. Mit PBE0AC liegen die mittleren Fehler der Induktionsenergie bei nur wenigen Prozent, wenn man die Korrelationskorrekturen zweiter Ordnung im Vielteilchen-SAPT zum Vergleich heranzieht. Die Fehler bei den Austausch-Induktionsenergien liegen bei etwa 10%, unter der Annahme, daß die herkömmliche Abschätzung der Korrelationskorrektur zweiter Ordnung in diesem Fall zulässig ist. Wenngleich die Induktionsenergien nur im Rahmen der CPKS Methode potentiell exakt sind, konnte in der Praxis gefunden werden, daß die ungekoppelte *Sum over States* Näherung recht gute Resultate liefert, wenn man XC-Potentiale mit einer guten Qualität benutzt. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt werden, daß dies für die Dispersionsbeiträge nicht mehr zutrifft.

6.4 Dispersions- und Austauschdispersionsbeiträge mit dem Kohn-Sham-SAPT Verfahren

Die Schwäche der derzeitigen Dichtefunktionale (im Standard Kohn-Sham Ansatz) bei der Beschreibung von schwachen intermolekularen Wechselwirkungen [190] kann zurückgeführt werden auf die langreichweitige intermolekulare Korrelation, d.h. die Dispersionsenergiebeiträge (siehe Abschnitt 4.1). Trotz der potentiellen Möglichkeit der vollständigen Erfassung dieser wichtigen Beiträge in einem exakten Kohn-Sham Verfahren ist es bis heute nicht gelungen, dieses Problem in einem genäherten KS-Ansatz zufriedenstellend zu lösen (siehe Abschnitt 4.1).

Das KS-SAPT Verfahren (siehe Abschnitt 4.3) liefert einen vollkommen anderen Ansatz für dieses Problem, da hier die Berechnung der einzelnen Wechselwirkungsenergiebeiträge auf einer DFT-Beschreibung der *Monomere* basiert. Zur Berechnung der Dispersionsenergie werden hierbei die zeitabhängigen *Response*funktionen benötigt, welche mit Hilfe der TDDFT Methode (siehe Abschnitt 3.2) erhalten werden können. Im Prinzip läßt sich auf diesem Weg die (nicht-entwickelte) Dispersionsenergie exakt berechnen, d.h. unter der Voraussetzung, daß das exakte XC-Potential zur Berechnung der ungestörten Molekülorbitale und der exakte XC-Kernel zur Lösung der *Response*gleichungen 3.15 (mit 3.30 und 3.31) benutzt werden. Als Störung wird hierbei das effektive Potential des jeweils anderen Partnermonomers benutzt. Die Lösungsvektoren \mathbf{U} der TDKS Gleichungen werden schließlich benutzt, um die Dispersionsenergie gemäß Gl.4.37 zu berechnen. Ein anderes Hybrid-DFT-SAPT Verfahren [335] verwendet dagegen einen ungekoppelten *Sum over States* Ansatz für die Berechnung der Dispersionsenergie, welcher im Gegensatz zu dem hier vorgeschlagenen Schema nicht potentiell exakt ist. Allerdings haben die Ergebnisse des letzten Abschnitts gezeigt, daß die Vernachlässigung der *Response*-Effekte eine im Vergleich zu anderen Fehlern erträgliche Näherung bei der Berechnung von Induktions- und

Induktions-Austauschenergien ist, und es wird die Frage zu klären sein, ob dieses auch für die Berechnung der Dispersionsenergie zutrifft.

Da der exakte frequenzabhängige XC-Kernel nicht bekannt ist, wird hier für die Berechnung der *Responsefunktionen* der ALDA (*Adiabatic Local Density Approximation*)-Kernel benutzt (siehe Abschnitt 4.3). Im Falle der Hybrid-Funktionale wird dabei ein entsprechender Anteil des nichtlokalen Austauschkernelns beigemischt. Die ALDA-Näherung, welche sorgfältig untersucht wurde und sich als recht zufriedenstellend herausgestellt hat [173], wurde zuvor in TDDFT Rechnungen benutzt, um Dispersionskoeffizienten zu berechnen [267, 268] (siehe auch Abschnitt 6.1).

Die Austausch-Dispersionsenergien werden hier dagegen innerhalb des in Abschnitt 4.3 umrissenen KS-SAPT Verfahren wie im Standard-SAPT Verfahren nur in einer ungekoppelten Variante (und mit der S^2 -Näherung) beschrieben. Dieser Ansatz ist dadurch zu rechtfertigen, daß diese Beiträge im Vergleich zu anderen intermolekularen Wechselwirkungsbeiträgen bei mittleren und großen intermolekularen Abständen recht klein sind, und damit zu erwarten ist, daß diese Näherung im Vergleich zu anderen wenig Einfluß auf die Gesamtwechselwirkungsenergie hat. Während allerdings im Standard-SAPT Verfahren die Austausch-Dispersionsenergien nur mit Hartree-Fock berechnet werden, d.h. ohne die Berücksichtigung von intramolekularen Korrelationseffekten, ist mit dem KS-SAPT Verfahren zu erwarten, daß diese Effekte in Abhängigkeit von dem genäherten XC-Potential mehr oder weniger gut beschrieben werden können (siehe auch Abschnitt 5.2).

Die nichtentwickelten TDDFT-Dispersions- und Austausch-Dispersionsenergien sind analog wie in den Abschnitten 6.1 und 6.2 für die Dimere He_2 , Ne_2 , Ar_2 , NeAr , NeHF , ArHF , $(\text{H}_2)_2$, $(\text{HF})_2$, und $(\text{H}_2\text{O})_2$ in den jeweils gleichen Geometrien und (Dimer-)Basissätzen berechnet worden.

Für die DFT-Rechnungen sind wiederum die XC-Potentiale BLYP, B3LYP, PBE0, LB94 und PBE0AC genommen worden. Die TDHF und TDDFT Rechnungen sind mit einem eigenen Programm durchgeführt worden, welches mit den SCF- bzw. DFT-Modulen von Molpro [308] interagiert.

Die gekoppelten und ungekoppelten Dispersionsenergien $E_{disp,c}^{(2)}(M)$ bzw. $E_{disp,u}^{(2)}(M)$ für die verschiedenen XC-Potentiale M werden im folgenden verglichen mit den gesamten korrelierten Dispersionsenergien $E_{disp}^{(2)}(\text{MP2}) = E_{disp,u}^{(2)}(\text{HF}) + \epsilon_{disp}^{(2)}(2)$, welche mit dem Vielteilchen-SAPT Programmpaket berechnet wurden [248]. Hierbei ist $E_{disp,u}^{(2)}(\text{HF})$ die ungekoppelte, mit Hartree-Fock Orbitalen berechnete Dispersionsenergie und $\epsilon_{disp}^{(2)}(2)$ ist die intramolekulare Møller-Plesset Korrelationskorrektur zur Dispersionsenergie in zweiter Ordnung. Dieser Term beschreibt neben 'wahren' intramolekularen Korrelationseffekten auch Teile der Orbitalrelaxationsbeiträge. Der Ausdruck $E_{disp}^{(2)}(\text{MP2})$ sollte nicht mit den Dispersionsenergiebeiträgen verwechselt werden, welche in *supermolekularen* MP2 Wechselwirkungsenergien vorkommen, sondern er enthält vielmehr ebenfalls Terme, die erst in supermolekularen Vielteilchen-Störungstheorierechnungen vierter Ordnung auftauchen [243]. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß ebenfalls eine Coupled-

Cluster Doubles (CCD) Methode zur Berechnung der Dispersionsenergie existiert, ergänzt durch nicht-iterative Einfach- und Dreifach-Anregungsterme [256]. Für den großen Bereich von den in [256] behandelten Dimersystemen stimmen alle Resultate dieser höherstufigen Methode um 2% und besser mit den $E_{disp}^{(2)}$ (MP2) Werten überein, was die Benutzung letzterer als Referenzwerte in dieser Arbeit rechtfertigt.

Die ungekoppelten Austausch-Dispersionsenergien $E_{exch-disp,u}^{(2)}(M)$ für die verschiedenen XC-Potentiale M werden mit den Hartree-Fock Austausch-Dispersionsenergien $E_{exch-disp,u}^{(2)}(HF) = E_{exch-disp}^{(20)}$ verglichen, da zur Zeit noch keine störungstheoretischen Korrelationskorrekturen für $E_{exch-disp}^{(2)}$ im SAPT Programm existieren.

Resultate und Diskussion

Um den Vergleich der Güte der verschiedenen Methoden zur Berechnung von nichtentwickelten Dispersionsenergien hervorzuheben, werden die Resultate hier hauptsächlich mit Hilfe von graphischen Auftragungen diskutiert. Die numerischen Ergebnisse für die Dispersions- und Austausch-Dispersionsenergien sind in den Tabellen 6.8 und 6.9 gezeigt. Dabei entsprechen die HF-Werte in Tabelle 6.8 den gekoppelten TDHF-Dispersionsenergien, während die MP2 Werte die Summe aus der ungekoppelten HF-Dispersionsenergie und der intramolekularen Korrelationskorrektur in zweiter Ordnung sind (siehe oben). Es zeigt sich, daß sich die absoluten Werte für $E_{disp}^{(2)}$ und $E_{exch-disp}^{(2)}$ in einem Bereich von mehreren Zehnerpotenzen für die 23 Testsysteme bewegen. Ferner ist zu sehen, daß in allen Fällen die Beträge von $E_{exch-disp}^{(2)}$ signifikant kleiner sind als die jeweiligen Beträge von $E_{disp}^{(2)}$, im Unterschied zu $E_{exch-ind}^{(2)}$ und $E_{ind}^{(2)}$, wo die Austausch-Induktionsenergie meist 50% und mehr von der Induktionsenergie wieder heraushebt (siehe Tabelle 6.6 und 6.7).

Entsprechend dem analogen Vergleich zwischen gekoppelten und ungekoppelten $E_{(exch-)ind}^{(2)}$ ist es zunächst einmal interessant zu untersuchen, in wiefern die ungekoppelten Dispersionsenergien in der Lage sind, die gekoppelten Resultate zu reproduzieren. In Abb. 6.13 ist das Verhältnis $E_{disp,u}^{(2)}/E_{disp,c}^{(2)}$ für HF, BLYP und PBE0AC als eine Funktion des Systems aufgetragen (hierbei entspricht ein System einer bestimmten geometrischen Anordnung eines Dimers). Das Diagramm zeigt, daß die meisten der ungekoppelten HF-Werte in einem Bereich von 5% von den gekoppelten TDHF Resultaten abweichen, augenscheinlich mit einer Tendenz, den Betrag der gekoppelten Werte zu unterschätzen. In einigen Fällen ist jedoch eine Abweichung von 15-20% zu beobachten. Dies ist noch schlechter für das BLYP Funktional: hier überschätzt die ungekoppelte Näherung den Betrag der gekoppelten TDDFT Dispersionsenergien um 10-60%, und typischerweise um mehr als 30%. Das gleiche findet man im wesentlichen auch für das asymptotisch korrigierte LB94 XC-Potential (hier nicht gezeigt), bei welchem die Verhältnisse ungekoppelt/gekoppelt praktisch dieselben sind wie bei BLYP (innerhalb von etwa 2%). Mit PBE0AC werden die gekoppelten Werte ebenfalls konsistent von den ungekoppelten Werten überschätzt, typischerweise um mehr als 20%. Die entsprechenden Verhältnisse für PBE0 (nicht gezeigt) stimmen innerhalb von etwa 1% mit denen von PBE0AC überein, und diejenigen

für B3LYP (ebenfalls nicht gezeigt) sind einheitlich um 2-3% größer.

Um diese Ergebnisse zu verstehen, sollte hier angemerkt werden, daß in der Praxis alle gekoppelten Rechnungen XC-Kernels verwenden, welche als eine Linearkombination zwischen einem HF und einem ALDA Kernel angesehen werden können. Dabei repräsentieren die TDHF Resultate ein Extrem, mit 100% exaktem nichtlokalen X-Kernel, die BLYP und LB94 Resultate das andere, mit 100% ALDA-Kernel. Trotz den wichtigen Unterschieden bezüglich des XC-Potentials ist das Verhältnis von ungekoppelt/gekoppelt praktisch identisch für das BLYP und das LB94 XC-Potential, was ein starkes Indiz dafür ist, daß dieses Verhältnis kaum vom XC-Potential sondern nahezu ausschließlich vom XC-Kernel abhängt. Ferner sind die Verhältnisse zwischen den ungekoppelten und gekoppelten HF Dispersionsenergien ungefähr parallel zu denjenigen, welche mit einem reinen ALDA-Kernel erhalten wurden, jeweils mit einer Verschiebung um 30-50% nach unten. Die Resultate für die ungekoppelt/gekoppelt Verhältnisse bei den Hybridfunktionalen PBE0 und PBE0AC liegen dazwischen und sind näher an den BLYP und LB94 Resultaten, was die Tatsache widerspiegelt, daß deren XC-Kernels eine Linearkombination aus einem HF und einem ALDA Kernel sind, mit einem Beitrag von 75% ALDA. Wie für einen Kernel mit einem Beitrag von 80% ALDA zu erwarten war, sind die Verhältnisse für B3LYP noch etwas näher an den Werten mit 100% ALDA, was wiederum zeigt, daß das Verhältnis ungekoppelt/gekoppelt nicht von der Wahl des XC-Potentials, sondern eher vom XC-Kernel dominiert wird. Der ALDA XC-Kernel enthält einen expliziten Elektronenkorrelationsbeitrag, während im nichtlokalen X-Kernel die Korrelationseffekte nur durch die eingesetzten Orbitale beschrieben werden und somit nur teilweise berücksichtigt werden. Man mag nun fragen, ob es nicht sinnvoller ist, einen reinen ALDA XC-Kernel auch für die Hybridfunktionale zu benutzen. Der nichtlokale X-Kernel hat auf der anderen Seite den Vorteil, daß er asymptotisch korrekt und automatisch frequenzunabhängig ist. Die Benutzung eines Hybrid-XC-Kernels entspricht zudem formal eher dem Gedanken eines KS Schemas mit Hybrid XC-Potentials. Im vorliegenden Fall ist deswegen ein Hybrid ALDA-XC-Kernel gewählt worden, wenngleich es in Zukunft erstrebenswert wäre, ebenfalls den reinen ALDA Ansatz sowie die echten adiabatischen Näherungen zu untersuchen, in denen die exakten Funktionalableitungen der jeweils betrachteten XC-Potentiale benutzt werden [179, 177].

Die bis hierhin diskutierten Verhältnisse zwischen den ungekoppelten und gekoppelten Dispersionsenergien sagen noch nichts aus über die Kapazität der verschiedenen Methoden, die korrelierten SAPT Werte zweiter Ordnung $E_{disp}^{(2)}$ (MP2) zu reproduzieren. Abbildung 6.14 zeigt die Abweichungen der TDHF und TDDFT Dispersionsenergien von $E_{disp}^{(2)}$ (MP2) in Form von mittleren prozentualen Abweichungen δ und mittleren absoluten prozentualen Abweichungen ϵ , gemittelt über alle 23 Systeme, jeweils sowohl für die ungekoppelte Näherung als auch für den gekoppelten Ansatz. Mit Ausnahme von BLYP sind die meisten der gekoppelten TDDFT Resultate näher an $E_{disp}^{(2)}$ (MP2) als die TDHF Dispersionsenergien, während alle der ungekoppelten DFT Methoden sogar schlechter abschneiden als ungekoppeltes HF. Basierend auf HOMO-LUMO Energieabstands-Betrachtungen ist spekuliert worden [335], daß die Benutzung eines

Tabelle 6.8: KS-SAPT: Dispersionsenergiebeiträge $E_{disp}^{(2)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	MP2	BLYP	B3LYP	PBE0	LB94	PBE0AC
He ₂		-0.0692	-0.0707	-0.0924	-0.0861	-0.0831	-0.0745	-0.0755
Ne ₂		-0.173	-0.201	-0.251	-0.227	-0.216	-0.193	-0.205
Ar ₂		-0.981	-1.04	-1.18	-1.12	-1.06	-1.06	-1.03
NeAr		-0.403	-0.448	-0.537	-0.495	-0.469	-0.443	-0.449
NeHF	I	-0.545	-0.648	-0.786	-0.712	-0.674	-0.625	-0.645
	II	-0.284	-0.336	-0.407	-0.369	-0.35	-0.319	-0.332
	III	-0.265	-0.306	-0.353	-0.327	-0.312	-0.294	-0.299
ArHF	I	-0.708	-0.81	-0.927	-0.858	-0.811	-0.795	-0.788
	II	-0.398	-0.454	-0.528	-0.486	-0.46	-0.442	-0.442
	III	-0.377	-0.422	-0.467	-0.439	-0.418	-0.414	-0.406
(H ₂) ₂	I	-1.79	-1.81	-2.07	-1.99	-1.93	-2.11	-1.89
	II	-1.09	-1.07	-1.21	-1.18	-1.14	-1.21	-1.11
	III	-0.623	-0.619	-0.724	-0.695	-0.67	-0.716	-0.651
(HF) ₂	I	-2.67	-3.15	-3.56	-3.3	-3.15	-2.99	-3.08
	II	-2.34	-2.8	-3.24	-2.97	-2.83	-2.63	-2.74
	III	-2.01	-2.36	-2.62	-2.45	-2.34	-2.27	-2.29
(H ₂ O) ₂	IV	-1.42	-1.71	-2.0	-1.83	-1.73	-1.59	-1.67
	I	-11.8	-13.1	-13.8	-13.2	-12.8	-12.8	-12.7
	II	-3.8	-4.31	-4.77	-4.48	-4.28	-4.19	-4.21
	III	-1.31	-1.51	-1.74	-1.61	-1.52	-1.46	-1.48
	IV	-3.09	-3.6	-4.07	-3.77	-3.59	-3.42	-3.51
	V	-2.36	-2.67	-3.01	-2.8	-2.67	-2.72	-2.63
VI	-1.91	-2.22	-2.54	-2.35	-2.23	-2.06	-2.16	

Tabelle 6.9: KS-SAPT: Dispersions-Austauschenergiebeiträge $E_{exch-disp}^{(2)}$ (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	BLYP	B3LYP	PBE0	LB94	PBE0AC
He ₂		0.0016	0.0042	0.0033	0.0030	0.0023	0.0021
Ne ₂		0.0050	0.0187	0.0133	0.0115	0.0082	0.0086
Ar ₂		0.0732	0.161	0.128	0.112	0.112	0.0983
NeAr		0.0222	0.0571	0.0438	0.0382	0.0333	0.0319
NeHF	I	0.0325	0.0921	0.0702	0.062	0.0545	0.0538
	II	0.0143	0.0489	0.0355	0.031	0.0237	0.0246
	III	0.0093	0.028	0.0209	0.0183	0.0151	0.0147
ArHF	I	0.0365	0.0918	0.0712	0.0622	0.0593	0.055
	II	0.019	0.0564	0.0415	0.0358	0.0309	0.0295
	III	0.0144	0.0357	0.0277	0.0239	0.0227	0.0204
(H ₂) ₂	I	0.174	0.284	0.251	0.235	0.277	0.226
	II	0.112	0.184	0.161	0.15	0.17	0.142
	III	0.0472	0.0852	0.0726	0.067	0.0772	0.0626
(HF) ₂	I	0.381	0.859	0.694	0.63	0.601	0.587
	II	0.338	0.831	0.657	0.594	0.541	0.544
	III	0.225	0.5	0.406	0.367	0.366	0.343
(H ₂ O) ₂	IV	0.193	0.507	0.394	0.353	0.31	0.316
	I	2.9	5.37	4.54	4.2	4.47	4.1
	II	0.644	1.36	1.11	1.01	1.03	0.956
	III	0.128	0.319	0.249	0.22	0.211	0.202
	IV	0.524	1.21	0.969	0.874	0.838	0.818
	V	0.206	0.45	0.363	0.325	0.335	0.307
VI	0.318	0.762	0.601	0.538	0.485	0.493	

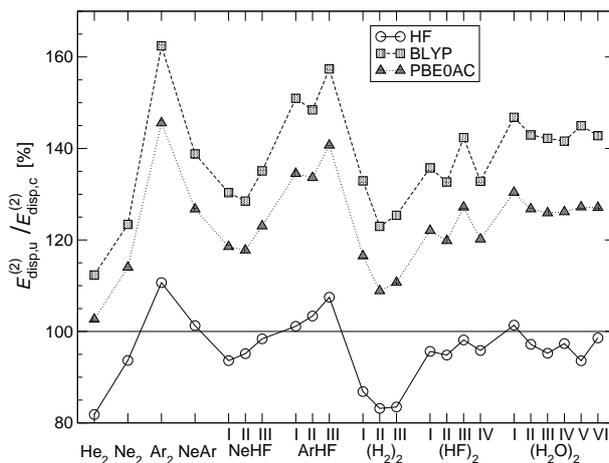


Abbildung 6.13: Verhältnis $E_{disp,u}^{(2)} / E_{disp,c}^{(2)}$ zwischen den ungekoppelten und gekoppelten Dispersionsenergien, in Prozent

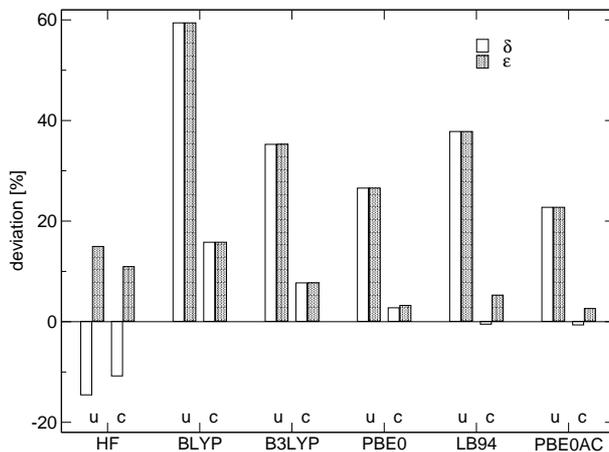


Abbildung 6.14: Mittlere (δ) und mittlere absolute (ϵ) prozentuale Abweichungen der ungekoppelten (u) und gekoppelten (c) Dispersionsenergiebeiträge zweiter Ordnung von den MP2 Resultaten

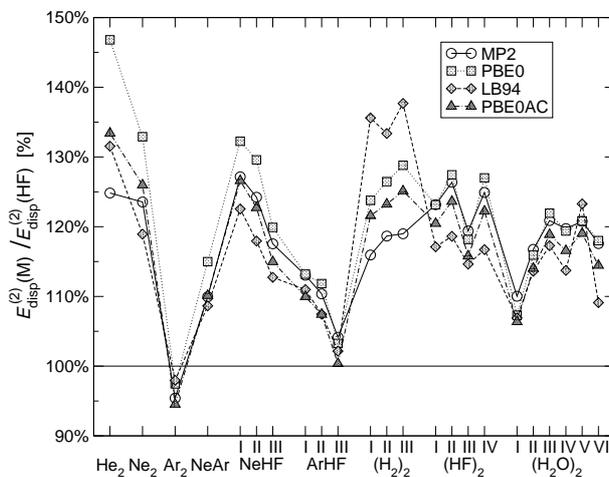


Abbildung 6.15: Dispersionsenergiebeiträge $E_{disp}^{(2)}$ für verschiedene Elektronenkorrelationsmethoden M (im Verhältnis zu den entsprechenden Hartree-Fock Werten $E_{disp}^{(2)}(HF)$)

asymptotisch korrigierten XC-Potentials im ungekoppelten *Sum over States* Ansatz möglicherweise die Genauigkeit der Dispersionsenergien erhöht. Die hier vorliegenden Resultate zeigen deutlich, daß das asymptotische Verhalten des XC-Potentials nicht die hauptsächliche Fehlerquelle im ungekoppelten Ansatz ist: der mittlere absolute prozentuale Fehler für das PBE0 XC-Potential ist nur um 3% größer als der Fehler von 23% für das entsprechend asymptotisch korrigierte PBE0AC. Der Grund für das Scheitern des ungekoppelten Ansatzes ist eher die vollständige Vernachlässigung des Coulomb- und XC-Kernels. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gisbergen *et al.* [173] für Multipol-Polarisierbarkeiten verbessert sich die Güte der nicht-multipolentwickelten Dispersionsenergien dramatisch, wenn die Coulomb- und XC-Abschirmung berücksichtigt werden, d.h., wenn der gekoppelte Ansatz angewendet wird: im Falle von BLYP und LB94 führt die Benutzung von Coulombkopplung plus ALDA-Kernel zu einer Reduktion der prozentualen Abweichung um 43% bzw. 32% und im Falle von B3LYP, PBE0 und PBE0AC um 28-22%. Die verbleibenden mittleren absoluten prozentualen Abweichungen von $E_{disp}^{(2)}(\text{MP2})$, welche mit PBE0 und PBE0AC im gekoppelten Ansatz erhalten werden, sind 3.2% bzw. 2.6%, was als eine hervorragende Übereinstimmung angesehen werden kann - und dies trotz der Tatsache, daß das PBE0 XC-Potential ein $-1/4r$ Verhalten statt des korrekten $-1/r$ Verhaltens des LB94 oder PBE0AC XC-Potentials aufweist. Allerdings zeigt Tabelle 6.8 sowie die Abbildung 6.15, in welcher die Verhältnisse der Dispersionsenergien von MP2 sowie den TDDFT-Dispersionsenergien aus PBE0, LB94 und PBE0AC zu den TDHF-Dispersionsenergien als Funktion des Systems aufgetragen sind, daß es abhängig von dem betrachteten Dimer immer noch notwendig ist, ein asymptotisch korrigiertes XC-Potential zu benutzen: das PBE0-Potential hat einige Defizite bei den Edelgasdimeren mit ihren langen intermolekularen Abständen. Die maximale Abweichung von $E_{disp}^{(2)}(\text{MP2})$ in dieser Gruppe liegt mit 18% bei He_2 vor. Die asymptotische Korrektur in PBE0AC reduziert diese maximale Abweichung bei He_2 auf 7%.

Die ungekoppelten Austausch-Dispersionsenergien für HF und die verschiedenen XC-Potentiale sind in Tabelle 6.9 angegeben. Die Tatsache, daß die einzelnen XC-Potentiale in allen Fällen größere Austausch-Dispersionsenergien ergeben als ungekoppeltes Hartree-Fock, ist entsprechend den oberen Ausführungen auf die kleineren Orbitalenergiedifferenzen (etwa den HOMO-LUMO-Energieabständen) zurückzuführen. Dabei ist deutlich zu erkennen, daß das asymptotische Verhalten des XC-Potentials einen wesentlichen Einfluß auf die Beträge von $E_{exch-disp,u}^{(2)}(\text{M})$ hat: BLYP übertreibt die HF-Werte um bis zu 374%, während man mit B3LYP und PBE0 maximale Abweichungen zwischen 30-260% findet. Im Falle der asymptotisch korrigierten XC-Potentiale LB94 und PBE0AC findet man schließlich positive Abweichungen von $E_{exch-disp}^{(20)}$ von etwa 30-70%. Die Tatsache, daß im Falle der Dispersionsenergien für die verschiedenen XC-Potentiale die gekoppelten Werte vom Betrag her jeweils etwas kleiner sind als die ungekoppelten, ließe vermuten, daß dies für die Austausch-Dispersionsenergien ebenfalls der Fall ist.

Fazit

Da die TDDFT Methode prinzipiell einen Weg liefert, die lineare Antwort auf ein wechselwirkendes Vielteilchensystem exakt zu berechnen, bereitet sie somit auch einen Weg, um die exakte nichtentwickelte Dispersionsenergie für schwach wechselwirkende Systeme zu berechnen (die somit frei von den Nachteilen des multipolexpandierten Ansatzes für kleinere Abstände ist). In diesem Abschnitt konnte demonstriert werden, daß auch in der Praxis nichtentwickelte Dispersionsenergien recht genau mit der TDDFT Methode in der (Hybrid-) ALDA Näherung berechnet werden können, vorausgesetzt, daß akkurate (Hybrid-) XC-Potentiale zur Bestimmung der KS-Orbitale benutzt werden. Mit dem PBE0AC XC-Potential konnte eine Abweichung von weniger als 3% von den entsprechenden Vielteilchen-SAPT Werten mit einer intramolekularen Korrelationskorrektur in zweiter Ordnung gefunden werden. Auf der anderen Seite versagt die ungekoppelte *Sum over States* Näherung bei der Bestimmung von intramolekularen Korrelationseffekten für die Dispersionsenergie völlig: die kleinste mittlere absolute Abweichung von 23%, welche für ungekoppeltes PBE0AC gefunden wurde, ist immer noch größer als der entsprechende Wert von 15% bei ungekoppeltem HF - trotz der asymptotischen Korrektur des PBE0AC XC-Potentials.

Die Austausch-Dispersionsenergien werden dagegen in der hier vorliegenden Arbeit nur in einer ungekoppelten Näherung beschrieben. Trotz deren relativ geringer Beiträge zu den Gesamtwechselwirkungsenergien ist es angesichts der dramatischen Effekte bezüglich der Berücksichtigung von *Response*-Effekten bei der Dispersionsenergie sicherlich eine wichtige zukünftige Aufgabe, die Austausch-Dispersionsenergien ebenfalls in einem gekoppelten TDDFT Ansatz zu berechnen. Allerdings sollte hierbei angeführt werden, daß analog zu $E_{exch}^{(1)}$ und $E_{exch-ind}^{(2)}$ dieser Beitrag nicht potentiell exakt ist, d.h. $E_{exch-disp}^{(2)}$ kann innerhalb des KS-SAPT Verfahrens auch bei Ausschluß aller anderen Fehler, wie Fehler im XC-Potential/Kernel oder auch der S^2 -Näherung, nicht exakt berechnet werden. Die folgenden Abschnitte werden unter anderem zeigen, ob das vorläufige Niveau der Austausch-Dispersionsenergien und andere Näherungen in KS-SAPT es erlauben, akkurate Gesamtwechselwirkungsenergien mit dem KS-SAPT-Verfahren zu berechnen.

6.5 Gesamtwechselwirkungsenergien mit dem Kohn-Sham-SAPT Verfahren

In den vorangegangenen Abschnitten 6.2-6.4 konnte gezeigt werden, daß die wichtigsten intermolekularen Wechselwirkungsbeiträge in erster und zweiter Ordnung, namentlich Coulomb-, Induktions und Dispersionsenergien nebst den entsprechenden Austauschbeiträgen mit einer guten Genauigkeit mit Hilfe des KS-SAPT Verfahrens wiedergegeben werden können, vorausgesetzt man benutzt akkurate, asymptotisch korrigierte XC-Potentiale, wie z.B. das PBE0AC Modellpotential. Da nun das konventionelle Vielteilchen-SAPT Verfahren bereits in mehreren

Fällen bewiesen hat, daß es in der Lage ist, mit hoher Genauigkeit hoch korrelierte supermolekulare Resultate zu reproduzieren, steht nun die Frage im Raum, ob dieses auch für die KS-SAPT Methode mit genäherten XC-Potentialen der Fall ist. Eine Abschätzung der KS-SAPT Methode mit nahezu exakten ab-initio XC-Potentialen erfolgt an späterer Stelle.

Zum Vergleich der Gesamtwechselwirkungsenergien werden wieder die 23 Testsysteme aus den Abschnitten 6.2-6.4 in den gleichen jeweiligen (Dimer-)Basissätzen betrachtet. Die Wechselwirkungsenergien für KS-SAPT werden hierbei aus der Summe der Einzelbeiträge aus den Tabellen 6.4-6.9 sowie dem $\delta(\text{HF})$ Term gebildet. Letzterer wird auch im Standard-SAPT Verfahren zur Abschätzung aller Induktions- und Austausch-Induktionsbeiträge höherer Ordnung auf unkorreliertem Niveau benutzt (siehe Abschnitt 4.2.4). Damit wird die Gesamtwechselwirkungsenergie in KS-SAPT durch die folgende Summe abgeschätzt:

$$E_{int}^{\text{KS-SAPT}} = E_{pol}^{(1)}(\text{KS}) + E_{exch,\infty}^{(1)}(\text{KS}) + E_{ind}^{(2)}(\text{KS},[\text{LDA}]) + E_{exch-ind,S^2}^{(2)}(\text{KS},[\text{LDA}]) + E_{disp}^{(2)}(\text{KS},\text{ALDA}) + E_{exch-disp,S^2}^{(2)}(\text{KS}) + \delta(\text{HF}) \quad (6.7)$$

Hierbei geben die Indizes ∞ bzw. S^2 bei den Austauschbeiträgen an, inwieweit die jeweiligen Terme in der Überlappungsmatrix entwickelt sind, und die Angaben [LDA] bzw. ALDA für die gekoppelten Beiträge in zweiter Ordnung bedeuten, daß diese mit einem (adiabatischen) lokalen XC-Kernel berechnet werden (die eckigen Klammern bei [LDA] deuten an, daß hier die Wahl optional ist; im gegenwärtigen Fall sind die 'exakten' Werte für $E_{ind}^{(2)}(\text{KS})$ und $E_{exch-ind}^{(2)}(\text{KS})$ aus Abschnitt 6.3 genommen worden).

Die Ergebnisse für die KS-SAPT Gesamtwechselwirkungsenergien sowohl mit dem PBE0 als auch dem PBE0AC XC-Potential sind in Tabelle 6.11 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in Tabelle 6.10 für die gleichen Systeme und Basissätze die Wechselwirkungsenergien für Hartree-Fock, MP2, CCSD und CCSD(T), alle mit der *Counterpoise*-Korrektur auf den BSSE hin korrigiert, sowie (Standard-)MB-SAPT angegeben. Schließlich enthält Tabelle 6.2 auch noch ebenfalls *counterpoise*-korrigierte supermolekulare BLYP, B3LYP und PBE0 Resultate.

Ein Vergleich der Hartree-Fock Energien in Tabelle 6.10 mit den korrelierten Energien von MP2, CCSD und CCSD(T) zeigt, daß $E_{int}(\text{HF})$ in allen Fällen zu repulsiv ist, was vor allem auf die fehlenden Dispersionsbeiträge bei Hartree-Fock zurückzuführen ist. Bei den Edelgasdimeren wirkt sich dieses besonders dramatisch aus, da hier das Fehlen der wichtigen intermolekularen Korrelationsbeiträge dazu führt, daß $E_{int}(\text{HF})$ überhaupt keine attraktive Wechselwirkung beschreibt. Die attraktivsten Wechselwirkungsenergien unter den vier Methoden liefert in den meisten Fällen CCSD(T). Mit MP2 und CCSD erhält man für die Edelgas- und die Eg-HF Dimere häufig eine Untertreibung der CCSD(T) Referenzwerte von etwa 10-30%, während bei den stark wechselwirkenden H-Brückensysteme mit wenigen Ausnahmen die Abweichungen zu CCSD(T) kleiner als 10% sind. Vergleicht man dagegen die MB-SAPT Werte mit CCSD(T), so findet man in den allermeisten Fällen eine Übereinstimmung bis auf wenige Prozent. Mit Ausnahme von $(\text{H}_2)_2/\text{I-III}$ und $(\text{H}_2\text{O})_2/\text{I}$ liegen die Abweichungen von $E_{int}(\text{SAPT})$ zu $E_{int}(\text{CCSD(T)})$ in einem Bereich von -4 bis 11%. Insgesamt gesehen werden damit die CCSD(T) Referenzwerte durch

Tabelle 6.10: Gesamtwechselwirkungsenergien E_{int} , ab-initio Verfahren (in mHartree)

Dimer	Geom.	HF	MP2	CCSD	CCSD(T)	MB-SAPT
He ₂		0.0373	-0.015	-0.0231	-0.028	-0.028
Ne ₂		0.0626	-0.0709	-0.0849	-0.106	-0.104
Ar ₂		0.522	-0.437	-0.236	-0.359	-0.414
NeAr		0.214	-0.135	-0.114	-0.163	-0.175
NeHF	I	0.185	-0.228	-0.24	-0.319	-0.308
	II	0.149	-0.0388	-0.0635	-0.0958	-0.0924
	III	0.0938	-0.126	-0.13	-0.161	-0.169
ArHF	I	-0.0376	-0.693	-0.614	-0.729	-0.731
	II	0.113	-0.233	-0.205	-0.26	-0.278
	III	0.0618	-0.299	-0.249	-0.298	-0.324
(H ₂) ₂	I	2.94	1.69	1.73	1.59	1.35
	II	1.69	0.915	0.87	0.797	0.653
	III	0.43	-0.0127	-0.0113	-0.0621	-0.13
(HF) ₂	I	-5.77	-6.49	-6.46	-6.67	-6.8
	II	-4.18	-4.97	-5.02	-5.23	-5.24
	III	-5.02	-5.14	-5.19	-5.29	-5.68
	IV	1.88	1.15	1.05	0.902	0.949
(H ₂ O) ₂	I	5.57	1.22	2.25	1.51	-0.144
	II	-5.97	-7.63	-7.33	-7.68	-7.93
	III	-5.01	-5.58	-5.49	-5.62	-5.77
	IV	-0.507	-1.67	-1.73	-2.0	-2.21
	V	10.5	8.27	8.31	7.84	8.08
	VI	5.77	4.47	4.45	4.19	4.14

Tabelle 6.11: Gesamtwechselwirkungsenergien E_{int} , Dichtefunktional- und KS-SAPT Verfahren (in mHartree)

Dimer	Geom.	BLYP	B3LYP	PBE0	SAPT(PBE0)	SAPT(PBE0AC)
He ₂		0.141	0.0766	-0.0665	-0.0129	-0.0346
Ne ₂		0.211	0.0993	-0.0408	-0.0814	-0.107
Ar ₂		0.691	0.426	-0.0417	-0.33	-0.398
NeAr		0.365	0.197	-0.106	-0.125	-0.169
NeHF	I	0.0132	-0.135	-0.383	-0.218	-0.294
	II	0.293	0.141	-0.114	-0.042	-0.0928
	III	0.237	0.103	-0.13	-0.128	-0.158
ArHF	I	-0.168	-0.315	-0.652	-0.662	-0.707
	II	0.316	0.149	-0.175	-0.233	-0.265
	III	0.268	0.119	-0.174	-0.282	-0.309
(H ₂) ₂	I	1.95	1.76	1.22	1.63	1.38
	II	1.64	1.35	0.816	0.895	0.732
	III	0.518	0.315	-0.0925	-0.0187	-0.10
(HF) ₂	I	-5.96	-6.65	-7.13	-5.98	-6.34
	II	-4.12	-4.79	-5.41	-4.69	-5.01
	III	-4.26	-5.06	-5.45	-5.71	-5.33
	IV	1.85	1.43	0.957	1.22	1.01
(H ₂ O) ₂	I	2.99	1.56	-0.254	1.96	1.71
	II	-6.49	-7.19	-7.96	-7.16	-7.42
	III	-4.73	-5.12	-5.58	-5.49	-5.59
	IV	-0.359	-1.09	-1.93	-1.80	-2.03
	V	7.68	7.90	7.55	7.41	7.93
	VI	5.30	5.01	4.42	4.43	4.26

SAPT besser reproduziert als mit MP2 oder CCSD, insbesondere bei den Edelgasdimeren. Allerdings deutet die stark zu repulsive Energie bei der ersten Geometrie des Wasser-Dimers, welche der Minimumsgeometrie mit verkürztem O-O Abstand entspricht, an, daß möglicherweise hier die S^2 -Näherung der Austauschbeiträge 2ter Ordnung nicht mehr ausreicht.

In Tabelle 6.11 sind die supermolekularen Wechselwirkungsenergien für die Funktionale BLYP, B3LYP und PBE0 angegeben. Ein Vergleich mit den CCSD(T) Referenzwerten aus Tabelle 6.10 zeigt, daß alle drei Funktionale dramatische Fehler bei der Beschreibung der Wechselwirkung der Edelgas- und der Eg-HF-Dimere machen, wobei BLYP und B3LYP im Falle der Edelgasdimere ebenso wie Hartree-Fock überhaupt keine attraktive Wechselwirkung liefern, während man mit PBE0 mal eine viel zu starke (He_2) und mal eine viel zu schwache Wechselwirkung (Ne_2 , Ar_2 , NeAr) erhält. Für das H_2 -Dimer erhält man mit BLYP und B3LYP insbesondere bei der T-förmigen Geometrie III eine starke Übertreibung der Gesamtwechselwirkungsenergie von 730 bzw. 508%. Dagegen beschreibt PBE0 den Korrelationseffekt für das H_2 -Dimer recht gut, wobei für die parallele Geometrie II nur eine Abweichung von 2% von der CCSD(T) Wechselwirkungsenergie gefunden wird. Betrachtet man nun die Werte für die stark wechselwirkenden HF- und H_2O -Dimere, so kann man für alle drei Funktionale in den meisten Fällen eine recht gute Übereinstimmung mit den CCSD(T) Werten finden, insbesondere für die Hybrid-Funktionale B3LYP und PBE0, während BLYP die $E_{int}(\text{CCSD(T)})$ häufig um 10-20% unterschätzt. Das PBE0 Funktional liefert in allen 10 Systemen mit Ausnahme von $(\text{H}_2\text{O})_2/\text{I}$ eine Gesamtwechselwirkungsenergie, die nicht mehr als 7% von der CCSD(T) Wechselwirkungsenergie abweicht. Dieser Befund ist sicherlich unter anderem darauf zurückzuführen, daß bei diesen Systemen die elektrostatische Wechselwirkung eine dominierende Rolle einnimmt, welche aufgrund der guten Beschreibung von Multipolmomenten durch B3LYP und PBE0 (s. Abschnitt 6.1) mit einer guten Genauigkeit wiedergegeben wird (vgl. Tabelle 6.4 und 6.5).

Schließlich stellt sich nun die Frage, inwieweit man mit Hilfe des KS-SAPT Verfahrens die Gesamtwechselwirkungsenergien aus korrelierten supermolekularen oder auch aus Vielteilchen-SAPT Rechnungen reproduzieren kann. Um hierbei den Einfluß der Asymptotik-Korrektur im XC-Potential zu untersuchen, sind hierfür neben den SAPT(PBE0AC)-Werten in Tabelle 6.11 außerdem auch die Werte für SAPT(PBE0) angegeben. Ein Vergleich zwischen SAPT(PBE0) mit den CCSD(T) Referenzwerten zeigt, daß die Wechselwirkungsenergien für die Edelgasdimere betragsmäßig um bis zu 50% unterschätzt werden, was vor allem auf die vom Betrag her zu großen Coulomb- und Induktions-Austauschbeiträge mit PBE0 zurückzuführen ist (siehe Tabelle 6.5 und 6.7). Dennoch erfaßt SAPT(PBE0) im Unterschied zu den supermolekularen BLYP, B3LYP und PBE0 Werten wesentliche intermolekulare Korrelationseffekte und liefert mit wenigen Ausnahmen für die schwach gebundenen Systeme Wechselwirkungsenergien, welche ähnliche Fehler zu den CCSD(T) Referenzwerten aufweisen wie MP2 oder CCSD. Deutlich bessere SAPT(PBE0)-Werte findet man bei den HF- und H_2O -Dimersystemen, für die mit Ausnahme von $(\text{HF})_2/\text{III}+\text{IV}$ die Abweichungen zu CCSD(T) in einem Bereich von -10 bis +10%

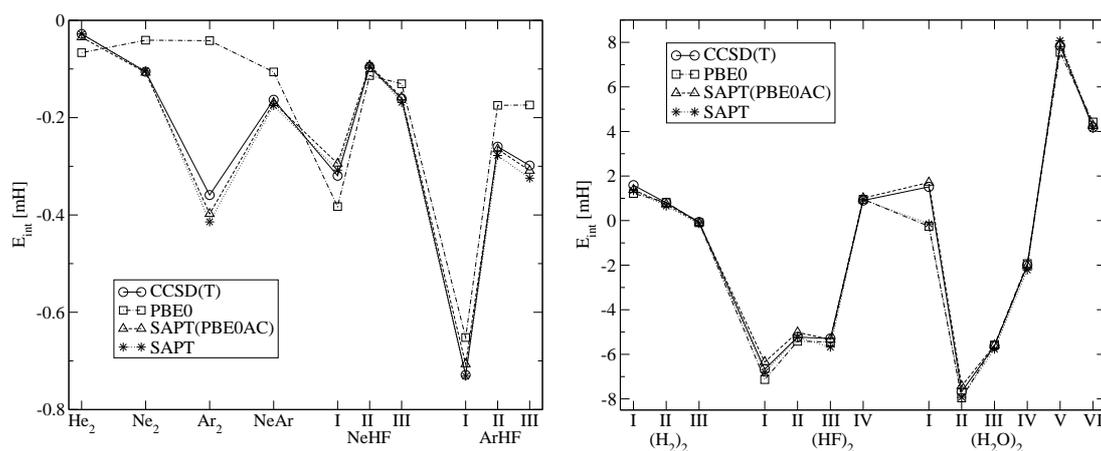


Abbildung 6.16: Gesamtwechselwirkungsenergien für verschiedene Elektronenkorrelationsmethoden

liegen. Durch die asymptotische Korrektur im XC-Potential bei PBE0AC findet man eine starke Verbesserung gegenüber den SAPT(PBE0) Resultaten für die Edelgas- und Eg-HF-Dimere. Klammert man die Systeme He_2 (Abweichung von 24%) und Ar_2 (Abweichung von 11%) aus, so liegen die Abweichungen von SAPT(PBE0AC) zu den CCSD(T) Referenzwerten bei allen schwach gebundenen Systemen in einem Bereich von -8 bis +4%. SAPT(PBE0AC) beschreibt den Korrelationseffekt für diese Systeme damit weitaus besser als MP2 und CCSD. Für das H_2 -Dimer findet man mit SAPT(PBE0AC) eine moderat gute Beschreibung des CCSD(T)-Korrelationseffektes, wobei jeweils eine Verbesserung gegenüber den Vielteilen-SAPT Werten zu beobachten ist. Für die stark wechselwirkenden Systeme reproduziert SAPT(PBE0AC) die CCSD(T) Resultate mit meist nur wenigen Prozent Abweichung und es läßt sich auch im Vergleich zu SAPT(PBE0) in jedem Fall eine deutliche Verbesserung beobachten, was zeigt, daß auch für diese Systeme die Asymptotik-Korrektur wichtig zur Beschreibung der Gesamtwechselwirkung ist. Es fällt auf, daß man im Unterschied zu MB-SAPT mit SAPT(PBE0AC) eine recht gute Beschreibung der Wechselwirkung für $(\text{H}_2\text{O})_2/\text{I}$ mit dem kurzen O-O-Abstand erhält. Da in beiden Fällen die jeweiligen Austauschkorrekturen auf dem gleichen Niveau in der Entwicklung der Überlappungsmatrix S beschrieben werden, ist der hier vorliegende Unterschied sicherlich auf andere Fehlerquellen zurückzuführen. Ein Vergleich der Einzelbeiträge zeigt, daß die Dispersions-Austauschkorrektur von PBE0AC um etwa 1.2 mHartree größer ist als die von Hartree-Fock. Die starke Untertreibung der Wechselwirkungsenergie für $(\text{H}_2\text{O})_2/\text{I}$ durch MB-SAPT kann damit also auch durch die fehlende Korrelationskorrektur des $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}$ -Termes verursacht sein.

In Abb.6.16 sind die Gesamtwechselwirkungsenergien der 23 Systeme für CCSD(T), PBE0, SAPT und SAPT(PBE0AC) aufgetragen. Hierbei bestätigt die Auftragung im linken Diagramm, in welchem die schwach gebundenen Systeme zusammengefaßt werden, daß die supermolekularen PBE0 Wechselwirkungsenergien hier mit recht großen Fehlern behaftet sind,

während SAPT und SAPT(PBE0AC) die CCSD(T) Resultate sehr gut wiedergeben können. Im rechten Diagramm in Abb.6.16 sind dagegen mit Ausnahme von $(\text{H}_2\text{O})_2/\text{I}$ kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Methoden auszumachen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die KS-SAPT Methode mit den Näherungen für die einzelnen Terme (siehe Gl.6.7) bereits eine sehr genaue Methode zur Berechnung von Gesamtwechselwirkungsenergien ist. Dabei ist in Entsprechung zu den Abschnitten 6.2-6.4 anzuführen, daß die Qualität des XC-Potentials von entscheidender Bedeutung für die Güte der Wechselwirkungsenergiebeiträge und damit Gesamtenergien der KS-SAPT Methode ist. Mit dem asymptotisch korrigierten PBE0AC XC-Potential lassen sich nicht nur die entsprechenden Vielteilchen-SAPT Korrelationskorrekturen der einzelnen Wechselwirkungsenergiebeiträge reproduzieren, sondern die Gesamtwechselwirkungsenergien sind von einer ähnlichen Qualität wie die MB-SAPT Werte selbst, deren Berechnung eines ungleich höheren Rechenaufwands bedarf. Damit ist das KS-SAPT Verfahren nicht nur eine günstige Alternative zum Standard Vielteilchen-SAPT Verfahren, sondern es löst zugleich das Problem der KS-Dichtefunktionaltheorie bei der Beschreibung von schwach gebundenen van der Waals Dimeren. Offen ist jedoch noch die Frage, wie groß die verbleibenden Fehler der KS-SAPT Methode in der Formulierung von Gl.6.7 zusätzlich zu der des XC-Potentials sind. Abgesehen von den Basissatzfehlern ist nämlich $E_{pol}^{(1)}$ der einzige Beitrag in KS-SAPT (in der Formulierung von Gl.6.7), welcher potentiell exakt ist, wenn man das exakte XC-Potential zur Berechnung von E_{int} gemäß der Vorschrift von Gl.6.7 benutzt ($E_{ind}^{(2)}$ wird in KS-SAPT standardmäßig mit einem LDA-Kernel berechnet).

6.6 Kohn-Sham-SAPT mit akkuraten Austausch-Korrelationspotentialen

In den Abschnitten 6.2-6.5 ist die KS-SAPT Methode mit Hilfe von genäherten XC-Potentialen untersucht worden. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Qualität des XC-Potentials einen besonderen Einfluß auf die Güte der einzelnen Wechselwirkungsbeiträge hat. So ist z.B. gefunden worden, daß das exponentielle Abfallen des Potentials in vielen herkömmlichen genäherten XC-Potentialen zu großen Fehlern in allen Einzelbeiträgen führte. Auf der anderen Seite reicht das korrekte $-1/r$ -Asymptotikverhalten des LB94 XC-Potentials nicht aus, um etwa die wichtigen elektrostatischen Beiträge der Wechselwirkung zwischen HF- oder H_2O -Dimeren zu erfassen. Erst mit Hilfe des PBE0AC Modellpotentials, welches sowohl den Valenzbereich als auch den asymptotischen Bereich mit einer guten Genauigkeit beschreibt, konnten die Korrelationseffekte der jeweiligen intermolekularen Wechselwirkungsbeiträge aus dem Standard-Vielteilchen-SAPT Verfahren reproduziert werden. Dieses Ergebnis war für die Polarisationsbeiträge erster und zweiter Ordnung zu erwarten, da diese in KS-SAPT potentiell exakt sind, d.h. exakt, wenn das exakte XC-Potential zur Berechnung der Orbitale und der exakte XC-Kernel zur Berechnung der *Response*funktionen benutzt wird. Überraschend waren dagegen die guten Übereinstim-

mungen der Beiträge $E_{exch}^{(1)}$ und $E_{exch-ind}^{(2)}$ aus PBE0AC(ALDA) mit den jeweiligen gesamten korrelierten Energiebeiträgen aus der Vielteilchen-SAPT Methode, da die Austauschenergiebeiträge auch von den Dichtematrizen der Monomere abhängen. Diese sind nämlich in exakten KS-DFT Verfahren weder exakt, noch ist zu erwarten, daß sie gute Näherungen zu den exakten Dichtematrizen des wechselwirkenden Vielteilchensystems sind [136]. Neben diesem prinzipielleren Manko der KS-SAPT Methode beinhaltet diese in der Formulierung von Gl.6.7 aber auch noch einige weitere Näherungen, die es bei der Frage, wie exakt man mit der Methode die Wechselwirkung zwischen Molekülen berechnen kann, zu berücksichtigen gilt.

In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, wie gut man einzelne Wechselwirkungsenergiebeiträge mit KS-SAPT bestimmen kann, wenn man eine der Näherungen, nämlich die im XC-Potential, aufhebt. Abgesehen vom Basissatzfehler, welcher durch die Benutzung einer endlichen Zahl von Basisfunktionen zur Konstruktion der Monomerdichten hervorgerufen wird, ließe sich damit die Coulombwechselwirkung zwischen zwei Molekülen exakt berechnen. Darüber hinaus haben Untersuchungen von Gisbergen *et al.* [173] über die Berechnung von statischen und dynamischen Polarisierbarkeiten mit exakten XC-Potentialen für einige Atome gezeigt, daß die Benutzung eines (adiabatischen) lokalen *Response*-Kernels eine hinreichend gute Näherung ist, um entsprechende akkurate ab-initio und experimentelle Daten reproduzieren zu können. Es ist damit zu erwarten, daß auch im Falle der Induktions- und Dispersionsenergiebeiträge die (A)LDA-Näherung für den *Response*-Kernel eine im Vergleich zu Fehlern in approximierten XC-Potentialen vernachlässigbare Näherung ist. Interessant wird es dagegen sein, wie gut man die Austauschenergiebeiträge bei der Benutzung von exakten XC-Potentialen bestimmen kann. Dieses betrifft insbesondere den Term $E_{exch}^{(1)}$, da dieser nicht wie die Austauschenergiebeiträge in zweiter Ordnung von Fehlern im XC-Kernel betroffen ist, und er enthält auch nicht die S^2 -Näherung wie diese im gegenwärtigen Programmstatus der KS-SAPT Methode. Dieses ermöglicht damit eine tatsächliche Abschätzung über die Qualität der Dichtematrizen aus exakten KS-Rechnungen, zumindest was ihren Einsatz in der intermolekularen Störungstheorie angeht.

Die Gewinnung von akkuraten XC-Potentialen

Akkurate XC-Potentiale sind für die drei Edelgasatome He, Ne und Ar berechnet worden.

Im Falle des Heliumatoms als einem Zweielektronensystem ist die Berechnung des XC-Potentials direkt über eine Inversion der KS-Gleichung möglich (siehe Gl.2.74). Als Referenzdichte ist hierbei die Dichte aus der 204-termigen Hylleraas CI-Wellenfunktion von Koga *et al.* [338] genommen worden. Diese ist durch die folgende Summe in analytischer Form gegeben:

$$\rho(r) = b_{-1} \cdot \frac{1}{r} (e^{-4\zeta r} - e^{-2\zeta r}) + \sum_{i=0}^{28} a_i \cdot e^{-2\zeta r} r^i + \sum_{i=0}^{13} b_i \cdot e^{-4\zeta r} r^i \quad (6.8)$$

für $r \geq 1^{-10} a_0$ (siehe [338] für eine Tabelle der 45 Parameter ζ , a_i ($i = 0 \dots 28$) und b_i ($i = -1 \dots 13$)). Gemäß Gl.2.74 kann nun das XC-Potential für He in folgender Form geschrieben

werden [48, 51]:

$$v_{xc}(r) = \epsilon_{homo} - v_k(r) - v_N(r) - v_J(r) \quad (6.9)$$

mit ϵ_{homo} der HOMO-Energie des Kohn-Sham Orbitals, $v_k(r)$ der lokalen kinetischen Energie, $v_N(r)$ dem Kern-Elektron Potential und schließlich $v_J(r)$ dem Coulomb-Potential. Für ϵ_{homo} ermitteln Koga *et al.* einen Wert von -0.903724373 a.u.. Es gilt ferner:

$$v_k(r) = -\frac{1}{2}\rho^{-1/2}\nabla^2\rho^{1/2} = \frac{1}{8}\rho^{-2}\nabla\rho \cdot \nabla\rho - \frac{1}{4}\rho^{-1}\nabla^2\rho \quad (6.10)$$

$$v_N(r) = -\frac{2}{r} \quad (6.11)$$

$$v_J(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (6.12)$$

Mit der Dichte aus Gl.6.8 ist:

$$\begin{aligned} \nabla\rho &= -b_{-1} \cdot \frac{1}{r^2} (e^{-4\zeta r} (1 + 4\zeta r) - e^{-2\zeta r} (1 + 2\zeta r)) - \\ &\quad \sum_{i=0}^{28} a_i \cdot e^{-2\zeta r} r^{-1+i} (-i + 2\zeta r) - \sum_{i=0}^{13} b_i \cdot e^{-4\zeta r} r^{-1+i} (-i + 4\zeta r) \end{aligned} \quad (6.13)$$

und:

$$\begin{aligned} \nabla^2\rho &= b_{-1} \frac{1}{r^3} (e^{-4\zeta r} (8\zeta r + 4\zeta r(-2 + 4\zeta r)) - e^{-2\zeta r} (4\zeta r + 2\zeta r(-2 + 2\zeta r))) + \\ &\quad \sum_{i=0}^{28} a_i \cdot e^{-2\zeta r} r^{-2+i} (i + i^2 - 4\zeta i r + 2\zeta r(-2 + 2\zeta r)) + \\ &\quad \sum_{i=0}^{13} b_i \cdot e^{-4\zeta r} r^{-2+i} (i + i^2 - 8\zeta i r + 4\zeta r(-2 + 4\zeta r)) \end{aligned} \quad (6.14)$$

Das Coulomb-Integral ist gegeben als:

$$\begin{aligned} v_J(r) &= b_{-1} \cdot 4\pi \left(\frac{1}{(4\zeta)^2} \left(\frac{1}{r} - e^{-4\zeta r} \frac{1}{r} \right) - \frac{1}{(2\zeta)^2} \left(\frac{1}{r} - e^{-2\zeta r} \frac{1}{r} \right) \right) + \\ &\quad \sum_{i=1}^{28} a_i \cdot 4\pi \frac{i+2!}{(2\zeta)^{3+i}} \left(\frac{1}{r} - e^{-2\zeta r} \sum_{j=1}^{i+2} \frac{i(2\zeta)^{2+i-j}}{(2+i-j)!(2+i)} r^{1+i-j} \right) + \\ &\quad \sum_{i=1}^{13} b_i \cdot 4\pi \frac{i+2!}{(4\zeta)^{3+i}} \left(\frac{1}{r} - e^{-4\zeta r} \sum_{j=1}^{i+2} \frac{i(4\zeta)^{2+i-j}}{(2+i-j)!(2+i)} r^{1+i-j} \right) \end{aligned} \quad (6.15)$$

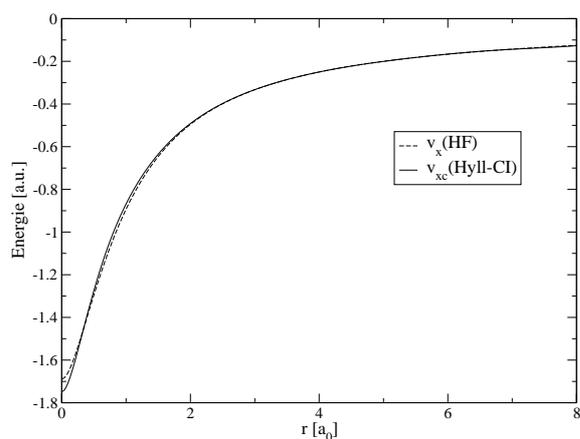
Mit $v_x(r) = -\frac{1}{2}v_J(r)$ für das Austauschpotential folgt schließlich für das Korrelationspotential:

$$v_c(r) = \epsilon_{homo} - v_k(r) - v_N(r) - \frac{1}{2}v_J(r) \quad (6.16)$$

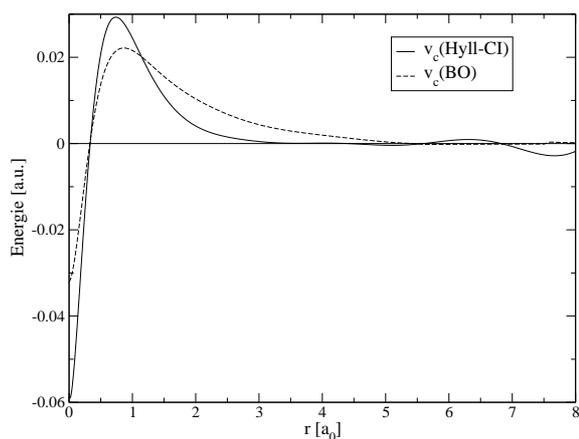
Das X- bzw. das XC-Potential für das Heliumatom ist in Abb.6.17(a) dargestellt. In dieser ist gut zu erkennen, daß beide Potentiale nur im nahen Kernbereich bis etwa $2 a_0$ kleinere

Unterschiede voneinander aufweisen, während ab etwa $3 a_0$ jeweils das asymptotische $-1/r$ -Verhalten angenommen wird. Das resultierende Korrelationspotential für die Hylleraas-CI-Dichte zeigt die Abb.6.17(b). Dieses strebt ab $3 a_0$ schnell gegen Null, jedoch ist ab etwa $5.5 a_0$ ein leichtes Oszillieren zu erkennen, was andeutet, daß an dieser Stelle selbst die hochwertige Hylleraas-Dichte aus Gl.6.8 numerische Fehler aufweist und nicht in der Lage ist, das exakte $-\frac{\alpha}{2r^4}$ -Verhalten (α : Dipolpolarisierbarkeit von He^+) aus Gl.2.57 zu reproduzieren. Dieses Ergebnis ist auch insofern für Rechnungen mit Gaußbasissätzen und approximierten Korrelationspotentialen von Bedeutung, als es zeigt, daß das asymptotische Verhalten des Korrelationspotentials zu den weniger wichtigen Eigenschaften zählt, die modelliert werden müssen, um hochgenaue Kohn-Sham Rechnungen reproduzieren zu können. Ebenfalls in Abb.6.17(b) gezeigt ist das Korrelationspotential für das Brueckner-HOMO-Orbital. Dieses ist aus einem der LHF-Methode von Göring *et al.* (siehe Abschnitt 2.4.2) analogen (LBO-)Verfahren gewonnen worden, wobei das nichtlokale Hartree-Fock Austauschpotential durch das nichtlokale Brueckner Austausch-Korrelationspotential (vgl. Abb.2.6) aus einer BCCD-Rechnung ausgetauscht wurde. Da hierbei das Slater-Potential mit Hilfe der Resolution der Identität über die Atombasisfunktionen ausgedrückt wurde (vgl. [40]), ist ein großer Satz von 45 *even tempered* s-Funktionen aus Lit.[51] zur Darstellung der Dichte benutzt worden. Für die Polarisationsfunktionen, welche ausschließlich für die Korrelationseffekte in der BCCD-Rechnung benutzt werden, ist ein unkontrahierter aug-cc-pV6Z Basissatz genommen worden. Im asymptotischen Bereich bricht die Darstellung des Slaterpotentials über die Basisfunktionen jedoch trotz des großen *even tempered* Satzes von s-Funktionen zusammen, so daß analog zu Göring *et al.* [40] eine asymptotische Fortsetzung durch das Fermi-Amaldi Potential ($-1/2v_J(r)$) benutzt wurde. Das Brueckner-Korrelationspotential konnte daraufhin aus der Differenz des gesamten XC-Potentials und dem Austauschpotential, das mit Hilfe des Brueckner-HOMO-Orbitals bestimmt wurde, gewonnen werden. Da nun in dem verwendeten BCCD-Verfahren nach Hampel *et al.* [28] die Relaxationsterme in der Diagonalen der Brueckner-Fockmatrix vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 2.3.2), ist das Brueckner-XC-Potential um etwa 0.59 a.u. nach unten verschoben, d.h. es verschwindet nicht wie das exakte XC-Potential asymptotisch gegen Null. Um daher einen besseren Vergleich zwischen dem Korrelationspotential der Hylleraas-CI-Dichte und dem BO-Korrelationspotential zu ermöglichen, ist das BO-C-Potential in Abb.6.17(b) so nach oben verschoben worden, daß die HOMO-Energie aus dem Hylleraas-Potential reproduziert wurde. Als Resultat sieht man, daß das BO-C-Potential qualitativ den Verlauf des Hylleraas-C-Potentials richtig wiedergibt: es steigt bei $r = 0$ steil an, hat bei etwa $0.8 a_0$ ein Maximum und strebt schließlich im asymptotischen Bereich gegen Null. Im Unterschied zum Hylleraas-C-Potential ist jedoch zu erkennen, daß der *Peak* im Korrelationspotential weniger stark ausgeprägt ist und daß das Abfallen gegen Null etwas langsamer erfolgt.

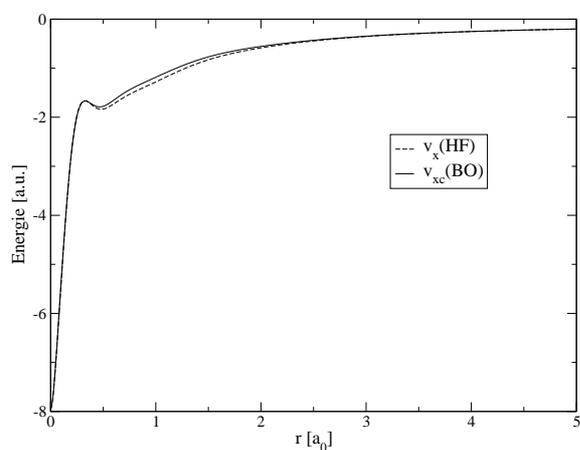
Die XC-Potentiale für Neon und Argon sind mit Hilfe der Methode von Zhao, Morrison und Parr (ZMP) gewonnen worden (siehe Abschnitt 2.4.2). Dabei ist für den Lagrange-Multiplikator λ aus Gl.2.78 jeweils ein Wert von 1000 eingestellt worden. Als Basissätze sind die GEO-



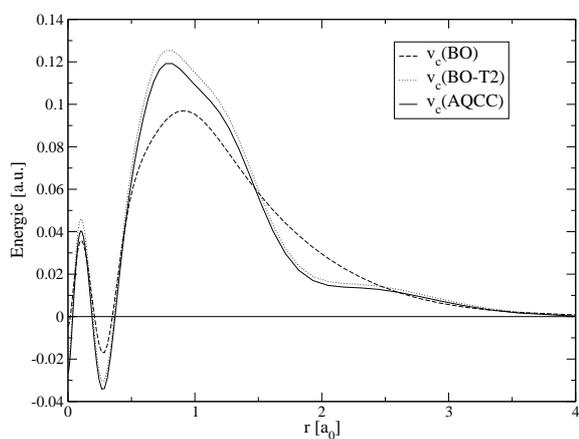
(a) He: XC-Potential



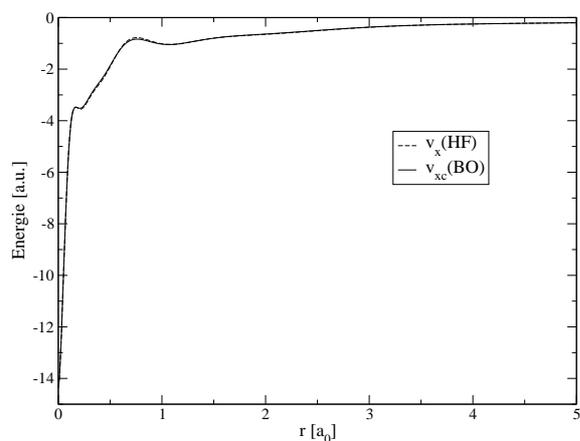
(b) He: C-Potential



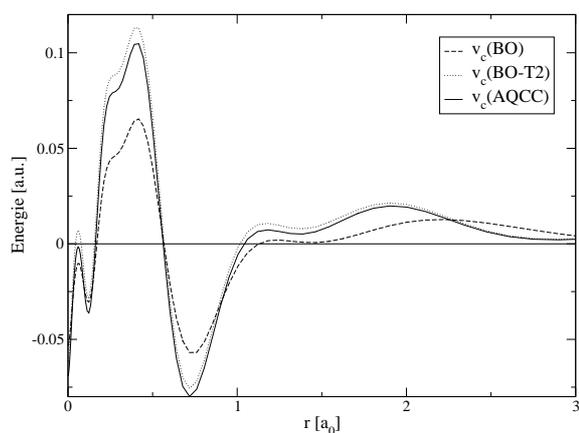
(c) Ne: XC-Potential



(d) Ne: C-Potential



(e) Ar: XC-Potential



(f) Ar: C-Potential

Abbildung 6.17: Austauschkorrelations- und Korrelationspotentiale der Edelgasatome He-Ar für verschiedene Korrelationsmethoden

Basen aus [40] genommen worden, wobei unter Beibehaltung der Parameter in Tabelle II aus [40] jeweils ein geometrischer Faktor von 2.5 gewählt wurde, so daß auch der langreichweitige Bereich durch die Basis gut beschrieben wird. Für die Polarisationsfunktionen sind in beiden Fällen diejenigen einer unkontrahierten aug-cc-pVQZ Basis gewählt worden. Zur Gewinnung des Brueckner-Potentials ist alternativ das oben beschriebene modifizierte LHF-Verfahren nach Görling *et al.* benutzt worden, wobei für den geometrischen Faktor jeweils ein Wert von 1.7 genommen wurde, während der asymptotische Bereich wiederum mit Hilfe des Fermi-Amaldi Potentials fortgesetzt wurde. Als korrelierte Referenzdichten sind neben der BO-Dichte, welche aus einer BCCD Rechnung gewonnen wurde, die Dichten aus einem Brueckner-T2-Erwartungswertansatz (BO-T2) und aus AQCC (*Average Quadratic Coupled-Cluster*) [339, 315]-Rechnungen genommen worden (es sind jeweils immer alle Elektronen korreliert worden). Im ersteren Fall handelt es sich um die in Abschnitt 3.1 beschriebene BCCX-Methode unter Weglassung der quadratischen T2-Terme in der Dichtematrix (Abb. 3.1(d)), welche in den meisten Fällen nur geringe Beiträge zum Korrelationseffekt liefern (siehe Abschnitt 5.3). Die AQCC-Dichten sind für Neon und Argon genommen worden, weil sich herausgestellt hat, daß sie mit einer sehr guten Genauigkeit die entsprechenden Dichten aus CCSD(T)-*finite-field*-Rechnungen reproduzieren können.

Die XC- und C-Potentiale aus den ZMP-Rechnungen für Neon und Argon sind in den Abb.6.17(c)-6.17(f) dargestellt. In den Auftragungen für das XC-Potential (Abb.6.17(c) und 6.17(e)) ist jeweils nur das Hartree-Fock Austauschpotential und das BO-Austausch-Korrelationspotential gezeigt, da in dem gewählten Plotbereich die XC-Potentiale von BO-T2 und AQCC nicht von dem BO-Potential unterscheidbar sind. In beiden Diagrammen kann man sehr gut die *Intershell*-Peaks erkennen, welche eine Eigenschaft des exakten XC-Potentials sind (vgl. Abschnitt 2.4.2). Interessant ist ferner, daß man bei Neon eine deutliche Differenz zwischen dem Austausch- und dem Austausch-Korrelationspotential ausmachen kann, während man bei Argon kaum Unterschiede feststellen kann. Dies bestätigt, daß im Neon-Atom der Korrelationseffekt stärker ist als bei Argon (vgl. etwa die radialen r^2 -Momente in Tabelle 5.11). Das korrekte $-1/r$ -Verhalten in den Ne- und Ar-XC-Potentialen wird mittels der ZMP-Methode von vorneherein durch den Fermi-Amaldi-Term in Gl.2.78 garantiert. In den Abb.6.17(d) und 6.17(f) sind die jeweiligen Korrelationspotentiale für BO, BO-T2 und AQCC gezeigt, welche aus der Differenz der gewonnenen XC-Potentiale und des Hartree-Fock X-Potentials berechnet wurden. In diesen ist zu erkennen, daß die Unterschiede zwischen dem BO-T2- und dem AQCC-Korrelationspotential nur minimal sind, während das BO-C-Potential ähnlich wie bei Helium etwas weniger stark ausgeprägte Maxima hat und im mittelreichweitigen Bereich etwas diffuser verläuft. Die leichten Kerben in den Maxima bei Neon und insbesondere bei Argon sind auf numerische Fehler zurückzuführen, wobei in erster Linie hier wohl Basissatzfehler zu nennen wären.

Um nun eine Abschätzung der Qualität der gewonnenen XC-Potentiale zu erhalten, sind für die drei Atome einige molekulare Eigenschaften mit den numerischen Potentialen berechnet

Tabelle 6.12: HOMO-Orbitalenergien und molekulare Eigenschaften für die Edelgase He-Ar mit verschiedenen ab-initio XC-Potentialen (aug-cc-pVQZ Basis/Werte in a.u.). CI-Potential bei Helium: aus Hylleraas-CI Dichte, ZMP-CI-Potentiale bei Neon und Argon: aus AQCC-Dichte.

Atom	Eigenschaft	CI	LHF	HF	LBO	BO	BO-T2	Lit.
He	ϵ_{HOMO}	-0.9038	-0.9180		-0.9595			-0.903724 ^a
	$\langle r^2 \rangle$	2.389	2.372		2.377			2.38697 ^a
	α	1.384	1.356		1.368			1.3841 ^b
	$C_6(\text{A-A})$	1.459	1.420		1.435			1.458 ^c
Ne	ϵ_{HOMO}	-0.7809	-0.8493	-0.8387	-0.9451	-0.7828	-0.7774	-0.79248 ^d
	$\langle r^2 \rangle$	9.605	9.380	9.388	9.529	9.551	9.619	9.545 ^e
	α	2.619	2.391	2.403	2.557	2.578	2.632	2.5628 ^b
	$C_6(\text{A-A})$	6.341	5.644	5.681	6.127	6.196	6.381	6.383 ^c
Ar	ϵ_{HOMO}	-0.5581	-0.5908	-0.5656	-0.6624	-0.5607	-0.5568	-0.5792 ^d
	$\langle r^2 \rangle$	26.020	26.039	26.049	25.872	25.969	26.050	26.033 ^f
	α	11.166	11.088	11.080	11.003	11.089	11.202	11.075 ^b
	$C_6(\text{A-A})$	65.189	64.694	64.719	63.739	64.554	65.488	64.30 ^c

^aHylleraas-CI, extrapoliert [340]

^bexpt. [329]

^cDOSD [270]

^d-I.P., expt. [329]

^eexakt [57]

^fCCSD(T), aug-cc-pV5Z (diese Arbeit)

worden. Hierbei ist jeweils eine aug-cc-pVQZ Basis benutzt worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.12 dargestellt. Neben den Werten für das HF- und BO-ZMP-Potential sind in der Tabelle auch die Werte für die alternativen LHF- bzw. LBO-Potentiale angegeben. Die Tabelle zeigt neben den aus den jeweiligen XC-Potentialen gewonnenen HOMO-Orbitalenergien auch die radialen r^2 -Momente sowie aus Kohn-Sham-*Responserechnungen* erhaltene Dipolpolarisierbarkeiten und C_6 -Dispersionskoeffizienten (als XC-Kernel ist jeweils ein ALDA-Kernel benutzt worden). Die CI-Werte bei Helium entstammen aus dem Hylleraas-XC-Potential und bei Neon und Argon jeweils aus den AQCC-XC-Potentialen. Die Referenzdaten in der rechten Spalte der Tabelle entstammen entweder experimentellen Messungen oder sehr genauen ab-initio Rechnungen.

Ein Vergleich der HOMO-Energien sowie der molekularen Eigenschaften aus dem Hylleraas-XC-Potential für Helium mit den Referenzdaten zeigt erwartungsgemäß in allen Fällen eine nahezu optimale Übereinstimmung. Dieses Ergebnis demonstriert auch, daß die Fehler durch die Benutzung einer endlichen (allerdings großen) Basis sowie durch die Benutzung des ALDA-XC-Kernels zur Berechnung von α und C_6 in diesem Fall offenbar vernachlässigbar gering sind. Dagegen findet man für LHF und LBO jeweils eine schlechtere Übereinstimmung mit den Referenzwerten, wobei es anzumerken gilt, daß die HOMO-Energien bei LBO aufgrund der vernachlässigten Relaxationsterme zu tief liegen (s.o.). Vergleicht man jedoch die Werte für die r^2 -Momente bei LHF und LBO mit den entsprechenden Werten aus den konventionellen nichtlokalen X(C)-Potentialen aus Tabelle 5.11, so läßt sich jeweils eine recht gute Übereinstimmung für das Heliumatom finden, was zeigt, daß in beiden Fällen die Elektronendichte aus

'exakten' HF- bzw. Brueckner-Orbitalen sehr gut wiedergegeben wird. Dies trifft interessanterweise auch für die LBO-Dipolpolarisierbarkeit zu, welche nur um -2% von dem BOX Wert von 1.365 a.u.[96] abweicht. Dagegen sind bei LHF die Verbesserungen gegenüber den Standard HF-Werten bei den *Response*-Eigenschaften (vgl. z.B. mit dem C_6 -Wert aus Tabelle 6.3) zu erwarten gewesen, da die Benutzung eines lokalen X-Potentials zu einem verbesserten virtuellen Eigenwertspektrum führt (siehe Diskussion am Ende von Abschnitt 2.1).

Bei Neon und Argon ist jeweils auch ein Vergleich der Resultate für die LHF- bzw. LBO-Potentiale mit denjenigen aus den entsprechenden ZMP-Potentialen möglich. Es zeigt sich, daß hier durchaus recht deutliche Unterschiede in beiden Varianten vorliegen, am deutlichsten zu sehen bei den C_6 -Koeffizienten von LBO und ZMP-BO. Dieser Befund ist sicherlich auf numerische Ungenauigkeiten bei den beiden Verfahren zur Gewinnung des Potentials zurückzuführen und es läßt sich schwer ausmachen, welches der jeweils beiden X(C)-Potentiale genauer ist. Im Falle von Hartree-Fock werden die r^2 -Momente aus Tabelle 5.11 (von Ne: 9.374 a.u. und Ar: 26.038 a.u.) jeweils durch das LHF-Potential besser wiedergegeben, während im Falle von BO das ZMP-Potential die BOX-Werte insgesamt besser reproduziert (von Ne: 9.540 a.u. und Ar: 25.940 a.u.). Ein Nachteil der LHF-(LBO-)Methode ist sicherlich, daß an der Stelle, wo das Slater-Potential asymptotisch fortgesetzt wird, eine leichte Unregelmäßigkeit im XC-Potential auftauchen kann, während das ZMP-Potential stets an allen Stellen eine kontinuierliche Funktion der Dichte bleibt. So ist zu vermuten, daß das ZMP-Potential ein wenig besser im asymptotischen Bereich ist, während das LHF-(LBO-)Potential aufgrund der etwas dichter gewählten Aufeinanderfolge von s- und p-Funktionen in der GEO-Basis (s.o.) möglicherweise den Kernbereich besser beschreibt.

Ein Vergleich der molekularen Eigenschaften für die AQCC-, BO- und BO-T2-ZMP-Potentiale von Neon und Argon mit den Referenzdaten in Tabelle 6.12 zeigt jeweils recht gute Übereinstimmungen, wodurch sich wiederum zeigt, daß für die Berechnung von *Response*eigenschaften die Fehler im ALDA-Kernel gegenüber den Fehlern im XC-Potential vernachlässigbar sind. Interessant ist hierbei, daß die Werte für die C_6 -Koeffizienten für alle Potentiale in Tabelle 6.12 sehr viel weniger stark streuen als die Werte in Tabelle 6.3 für die approximierten XC-Potentiale. Ähnlich den Übereinstimmungen im C-Potential von AQCC und BO-T2 (vgl. Abb.6.17(d) und 6.17(f)) kann man auch für die molekularen Eigenschaften aus beiden XC-Potentialen eine recht gute Vergleichbarkeit ausmachen, während man für das BO-Potential jeweils eine leichte Untertreibung der r^2 -Momente und α - und C_6 -Werte relativ zu den AQCC- bzw. BO-T2-XC-Potentialen findet. Die r^2 -Momente für Neon und Argon aus dem BO-T2-Potential haben außerdem nur sehr geringe Abweichungen von den $\langle \text{BCCD} \rangle$ -Werten aus Tabelle 5.11 von jeweils unter 2%.

Die Ergebnisse in Tabelle 6.12 zeigen, daß man mit den aus ab-initio Dichten abgeleiteten XC-Potentialen tatsächlich in der Lage ist, entsprechende Resultate aus (korrelierten) ab-initio Rechnungen zu reproduzieren. Dabei hat sich herausgestellt, daß die erhaltenen molekularen Eigenschaften von einer ähnlichen Genauigkeit sind, wie diejenigen aus den entsprechenden

nichtlokalen XC-Potentialen, wie ein Vergleich der Werte für das BO-XC-Potential mit den BOX-Werten oder derjenigen für das BO-T2-XC-Potential mit den entsprechenden $\langle \text{BCCD} \rangle$ -Werten aus Tabelle 5.11 gezeigt hat. Auch für die Dipolpolarisierbarkeiten findet man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Kohn-Sham und ab-initio Daten: im Fall von BO liefert das LBO-Potential für Neon und Argon jeweils eine Polarisierbarkeit von 2.557 bzw. 11.003 a.u., während man mit BOX Resultate von 2.556 bzw. 10.943 a.u. findet. Dieses Ergebnis ist für die folgenden Abschnitte von großer Bedeutung, da es zeigt, daß die *Response*größen aus einem ab-initio XC-Potential und dem (A)LDA-Kernel nahezu die gleiche Qualität besitzen, wie die entsprechenden ab-initio Referenzwerte selbst.

Intermolekulare Wechselwirkungsbeiträge für He_2 aus dem KS-SAPT Verfahren mit einem exakten XC-Potential

Das Hylleraas-XC-Potential aus den Gl.6.9-6.15 ist benutzt worden, um die einzelnen Wechselwirkungsenergiebeiträge für das Helium-Dimer gemäß den in Gl.6.7 skizzierten Näherungen für einzelne intermolekulare Abstände zwischen $3.0 a_0$ bis $10.0 a_0$ zu berechnen. Um die Basissatzfehler zu minimieren, sind hierbei drei große unterschiedliche Atombasissätze verwendet worden. In allen drei Basissätzen ist ein unkontrahierter Satz von 30 *even tempered* s-Funktionen entsprechend dem "regulären" Rezept nach Schmidt und Ruedenberg (Lit. [341], Tabelle III) benutzt worden, jeweils augmentiert mit einem zusätzlichen diffusen Satz von 15 *even tempered* s-Funktionen, welche mit Hilfe des Verhältnisses der kleinsten Exponenten aus den nicht-diffusen s-Funktionen erweitert wurden (die gleiche Basis haben auch Mura *et al.* benutzt, um das XC-Potential für Helium numerisch zu bestimmen [51]). Für die Polarisationsfunktionen sind in Basis1 die unkontrahierten p-, d- und f-Funktionen aus der aug-cc-pV6Z Basis genommen worden. Dieser Satz ist in Basis2 noch um die g- und h-Funktionen aus der aug-cc-pV6Z Basis ergänzt worden. Basis3 ist schließlich eine etwas kleinere Basis mit den p-, d- und f-Funktionen aus der aug-cc-pVQZ Basis, jedoch mit zusätzlichen Midbond-Funktionen mit den Exponenten s:0.553063,0.250866,0.117111 / p:0.392,0.142 / d:0.328 / f:0.372 (vgl.[301]).

Als Vergleichswerte für die Wechselwirkungsenergiebeiträge werden die Level(3)-Werte von Korona *et al.* [342] sowie die Hylleraas-CI- und Gaussian-Geminal-Werte für $E_{pol}^{(1)}$ und $E_{exch}^{(1)}$ aus der Arbeit von Thakkar *et al.* benutzt [277]. Die Level(3)-Werte von Korona *et al.* bestehen aus drei Beiträgen: im ersten werden $E_{pol}^{(1)}$ und $E_{exch}^{(1)}$ sowie $E_{disp}^{(20)}$, $E_{disp}^{(21)}$ und $E_{exch-disp}^{(20)}(S^2)$ mittels einer Gauß-Geminalbasis berechnet; die Beiträge $E_{ind,resp}^{(20)}$, $E_{ind}^{(22)}$, $E_{exch-ind,resp}^{(20)}(S^2)$ und $\delta_{disp,CC}^{(2)}$ werden mit einer großen MC+BS Orbitalbasis berechnet (dabei ist $\delta_{disp,CC}^{(2)}$ die Differenz aus der CCD+ST(CCD)-Dispersionsenergie [256] und den obigen Beiträgen $E_{disp}^{(20)}$ und $E_{disp}^{(21)}$; schließlich werden in einer etwas kleineren Orbitalbasis für alle Beiträge die intramonomeren Korrelationseffekte höherer Ordnung mit einem speziellen Zweielektronen-SAPT-Programm [343] abgeschätzt. Die Referenzwerte für $E_{pol}^{(1)}$ von Thakkar *et al.* sind mit der gleichen Hylleraas-CI-Dichte wie in Gl.6.8 berechnet worden. Die entsprechenden Austauschenergien erster Ordnung in [277] sind mit einer 75-termigen Gauß-Geminal CI-Wellenfunktion nach der Heitler-London

Formel berechnet worden, jedoch sind diese mit den SAPT(SRS)-Werten identisch, wenn eine unendlich große Basis benutzt wird. Im vorliegenden Fall können diese Unterschiede als minimal angesehen werden.

Die Ergebnisse für die Polarisations- und Austauschenergiebeiträge sind in den Tabellen 6.13 und 6.14 angegeben. Ein Vergleich der einzelnen KS-SAPT-Werte in den verwendeten Basissätzen zeigt, daß alle Beiträge außer den Dispersions- und Austausch-Dispersionsenergien nahezu identisch für Basis1, Basis2 und Basis3 sind, was zeigt, daß schon die kleinste Basis3 ausreicht, um die intramolekularen Korrelationseffekte beschreiben zu können. Im Fall von $E_{pol}^{(1)}$ findet man eine nahezu vollkommene Übereinstimmung zwischen den KS-SAPT-Werten und den sehr genauen Referenzwerten von Korona *et al.* und Thakkar *et al.*. Dabei ist sogar meist eine bessere Übereinstimmung mit den Hylleraas-CI-Werten von Thakkar zu beobachten, was darauf zurückzuführen ist, daß in beiden Fällen die Werte auf der gleichen Hylleraas-Dichte aus [344] beruhen. Erstaunlich ist, daß auch bei dem extrem großen Abstand von $10 a_0$ der Referenzwert von Thakkar mit unter einem Prozent Abweichung reproduziert werden kann, was zeigt, daß die diffusen s-Funktionen in den Basen 1-3 auch den asymptotischen Bereich noch sehr gut beschreiben können.

Im Falle der Induktionsenergie sind etwas größere Abweichungen von den Referenzwerten von Korona *et al.* zu beobachten, wobei KS-SAPT bei den kleineren Abständen die Vergleichswerte um bis zu 2% unterschätzt, während ab etwa $5.6 a_0$, dem Gleichgewichtsabstand, die Unterschiede zwischen beiden Ansätzen minimal werden. Dabei ist anzuführen, daß der Korona-Wert von $-0.0019 \mu\text{H}$ bei $7.0 a_0$ von dem auf eine signifikante Stelle gerundeten Wert von -0.006 K umgerechnet worden ist, so daß die etwas größere Abweichung in diesem Fall auch durch Rundungsfehler bedingt sein kann. Die Tatsache, daß hier im Vergleich zu $E_{pol}^{(1)}$ größere Fehler vorliegen ist sicherlich hauptsächlich durch den lokalen *Responsekernel* zu begründen, welcher zur Berechnung der Induktionsbeiträge benutzt wurde. Allerdings zeigt sich auch hier wieder, in Analogie zum vorigen Abschnitt, daß der Fehler des lokalen XC-Kernels recht gering ist.

Etwas größere Differenzen der KS-SAPT Werte für die drei unterschiedlichen Basissätze findet man für die Dispersionsenergie. Dabei reproduziert die größte Basis2 bei den kleinsten Abständen die Referenzwerte von Korona *et al.* am besten mit einer Abweichung von nur etwa -1% bei $3.0 a_0$, während die beiden anderen Basen Abweichungen von etwa -4% liefern. Bei großen Abständen findet man jedoch, daß die Basis3 mit den zusätzlichen Midbond-Funktionen die besten Näherungen für die Dispersionsenergien von Korona liefert, was deutlich die Wichtigkeit der Bondfunktionen zur Erfassung der langreichweitigen Beiträge demonstriert. Insgesamt liegen die Abweichungen der KS-SAPT-Werte zu den Korona-Werten bei den mittleren und großen intermolekularen Abständen wiederum unter 1%. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als die Benutzung eines frequenzunabhängigen lokalen XC-Kernels zur Berechnung von $E_{disp}^{(2)}$ sogar eine noch stärkere Näherung ist, als die Benutzung eines lokalen XC-Kernels zur Berechnung von $E_{ind}^{(2)}$.

Die Referenzwerte für die Austauschenergiebeiträge erster Ordnung werden mit KS-SAPT

Tabelle 6.13: Polarisationsenergiebeiträge für He₂ mit KS-SAPT(v_{xc}^{exakt}) (in $\mu\text{Hartree}$). Siehe Text für eine Erläuterung der Basissätze

Term	r [a ₀]	Basis1	Basis2	Basis3	Korona ^a	Thakkar ^b
$E_{pol}^{(1)}$	3.0	-3367.798	-3367.799	-3367.798	-3367.77	-3367.798
	3.5	-1014.567	-1014.567	-1014.568	-1014.5	-1014.566
	4.0	-298.312	-298.312	-298.312	-298.3	-298.311
	4.5	-86.257	-86.257	-86.257	-86.274	-86.256
	5.0	-24.637	-24.637	-24.637	-24.63	-24.636
	5.3	-11.562	-11.562	-11.562	-11.56	
	5.6	-5.410	-5.410	-5.410	-5.406	-5.410
	6.0	-1.958	-1.958	-1.958	-1.957	-1.957
	6.5	-0.5463	-0.5463	-0.5463	-0.547	-0.5462
	7.0	-0.1517	-0.1517	-0.1517	-0.152	-0.1516
	7.5	-0.04194	-0.04194	-0.04194		-0.04192
	8.0	-0.01155	-0.01155	-0.01155		-0.01155
	9.0	-0.0008671	-0.0008672	-0.0008672		-0.0008656
10.0	-0.00006416	-0.00006415	-0.00006420		-0.00006395	
$E_{ind}^{(2)}$	3.0	-1410.1	-1410.2	-1409.9	-1384.8	
	3.5	-338.49	-338.54	-338.49	-333.44	
	4.0	-81.42	-81.43	-81.42	-80.50	
	4.5	-19.71	-19.72	-19.72	-19.57	
	5.0	-4.811	-4.812	-4.812	-4.788	
	5.3	-2.071	-2.072	-2.072	-2.065	
	5.6	-0.894	-0.894	-0.894	-0.893	
	6.0	-0.292	-0.292	-0.292	-0.291	
	6.5	-0.0727	-0.0727	-0.0727	-0.073	
	7.0	-0.0181	-0.0182	-0.0182	-0.019	
	7.5	-0.00455	-0.00455	-0.00455		
	8.0	-0.00114	-0.00114	-0.00114		
	9.0	-0.00007	-0.00007	-0.00007		
10.0	-0.000004	-0.000004	-0.000004			
$E_{disp}^{(2)}$	3.0	-2908.3	-2993.8	-2905.9	-3024.9	
	3.5	-1304.5	-1348.6	-1319.0	-1362.0	
	4.0	-604.10	-623.22	-616.88	-629.95	
	4.5	-291.16	-298.42	-298.79	-302.27	
	5.0	-146.73	-149.31	-150.86	-151.71	
	5.3	-99.55	-100.91	-102.38	-102.76	
	5.6	-68.782	-69.488	-70.723	-70.912	
	6.0	-43.239	-43.527	-44.407	-44.513	
	6.5	-25.317	-25.411	-25.922	-26.009	
	7.0	-15.521	-15.553	-15.823	-15.901	
	7.5	-9.906	-9.918	-10.050		
	8.0	-6.544	-6.549	-6.608		
	9.0	-3.104	-3.105	-3.111		
10.0	-1.608	-1.608	-1.603			

^aGTG-Basis mit 100 Termen + MO [342]

^bHylleraas-CI mit 204 Termen [277]

Tabelle 6.14: Austauschenergiebeiträge für He₂ mit KS-SAPT(v_{xc}^{exakt}) (in $\mu\text{Hartree}$). Siehe Text für eine Erläuterung der Basissätze

Term	r [a ₀]	Basis1	Basis2	Basis3	Korona ^a	Thakkar ^b
$E_{exch}^{(1)}$	3.0	19050.700	19050.700	19050.700	19228.40	19228.464
	3.5	6010.426	6010.426	6010.426	6022.49	6022.610
	4.0	1857.361	1857.361	1857.361	1855.0	1854.342
	4.5	564.171	564.171	564.171	562.372	562.139
	5.0	168.930	168.930	168.930	168.09	168.157
	5.3	81.455	81.455	81.455	80.973	
	5.6	39.122	39.122	39.122	38.866	38.889
	6.0	14.634	14.634	14.634	14.533	14.492
	6.5	4.248	4.248	4.248	4.212	4.150
	7.0	1.223	1.223	1.223	1.207	1.159
	7.5	0.3500	0.3500	0.3500		0.3132
8.0	0.0995	0.0995	0.0995			
9.0	0.00789	0.00789	0.00789			
$E_{exch-ind}^{(2)}$	3.0	1244.2	1244.2	1244.2	1363.3	
					(-31.4 ^c)	
	3.5	303.9	303.9	303.9	323.62	
	4.0	72.40	72.40	72.40	76.76	
					(-0.4 ^c)	
	4.5	17.19	17.19	17.19	18.31	
	5.0	4.104	4.104	4.104	4.402	
					(-0.006 ^c)	
	5.3	1.744	1.744	1.744	1.878	
	5.6	0.743	0.743	0.743	0.804	
					(-0.0 ^c)	
6.0	0.239	0.239	0.239	0.260		
				(-0.0 ^c)		
6.5	0.0585	0.0584	0.0584	0.063		
7.0	0.0144	0.0144	0.0144	0.016		
7.5	0.00354	0.00354	0.00354			
8.0	0.00088	0.00088	0.00088			
9.0	0.00005	0.00005	0.00005			
$E_{exch-disp}^{(2)}$	3.0	436.02	464.92	435.06	517.11	
					(+142.67 ^c)	
	3.5	174.81	188.77	178.39	199.5	
	4.0	64.40	69.95	67.37	72.62	
					(+4.18 ^c)	
	4.5	22.66	24.56	24.25	25.49	
	5.0	7.707	8.304	8.431	8.709	
					(+0.12 ^c)	
	5.3	3.978	4.268	4.416	4.525	
	5.6	2.033	2.172	2.295	2.340	
					(+0.016 ^c)	
6.0	0.820	0.870	0.949	0.960		
				(+0.003 ^c)		
6.5	0.259	0.272	0.311	0.314		
7.0	0.081	0.084	0.101	0.098		
7.5	0.0248	0.0257	0.0322			
8.0	0.00755	0.00779	0.0102			
9.0	0.00068	0.00069	0.00100			

^aGTG-Basis mit 100 Termen + MO [342]^bGTG-Basis mit 75 Termen [277]^c $E_{exch-ind/disp}^{(2)}(S^2) - E_{exch-ind/disp}^{(2)}$, Dc147 Basis

interessanterweise mit Abweichungen von lediglich maximal 2% außerordentlich gut wiedergegeben, wobei bei den ganz kleinen Abständen KS-SAPT die $E_{exch}^{(1)}$ -Werte etwas unterschätzt und ab $4.0 a_0$ jeweils leicht überschätzt (siehe Tabelle 6.14). Die Tatsache, daß die Unterschiede der Werte von Korona und Thakkar für $E_{exch}^{(1)}$ recht gering sind, zeigt, daß die vorliegenden Referenzwerte recht verlässliche Vergleichsdaten für die exakte Austauschenergie erster Ordnung sind. Somit sind die Differenzen zwischen den KS-SAPT Resultaten und den Referenzdaten als tatsächliche Folge der 'Dichtematrixnäherung' in der KS-SAPT Methode zu interpretieren, was auch dadurch untermauert wird, daß die entsprechenden Coulombenergien von Korona und Thakkar mit nahezu 100%-iger Genauigkeit durch KS-SAPT reproduziert werden (s.o.).

Beim Vergleich der Austausch-Induktionsenergien ist zu berücksichtigen, daß diese in KS-SAPT nur in der S^2 -Näherung berechnet werden, was sicherlich mit dazu beiträgt, daß man bei kleineren intermolekularen Abständen recht starke Abweichungen von den Referenzwerten findet, welche ohne Verwendung der S^2 -Näherung berechnet wurden. In Tabelle 6.14 sind allerdings für die Austausch-Induktionsenergien von Korona *et al.* auch entsprechende S^2 -Korrekturbeiträge angegeben, d.h. die Differenzen zwischen $E_{exch-ind}^{(2)}(S^2)$ und $E_{exch-ind}^{(2)}$ (berechnet in einer etwas kleineren Basis). Diese zeigen, daß die recht starken Untertreibungen von $E_{exch-ind}^{(2)}$ durch KS-SAPT von -10% bei $3.0 a_0$ nur zum kleineren Teil (etwa 25%) der S^2 -Näherung anzurechnen sind. Bei größeren Abständen werden die höheren Potenzen in S zunehmend vernachlässigbar, wie Tabelle 6.14 zeigt, und in dem Bereich des van der Waals Minimums sind sie praktisch gleich Null. Die Abweichung von KS-SAPT von etwa 8% bei $5.6 a_0$ ist hierbei also gänzlich durch die LDA-Näherung im XC-Kernel sowie die 'Dichtematrixnäherung' zu erklären. Berücksichtigt man allerdings ferner, daß die Näherung des XC-Kernels im Falle der Induktionsenergie bei dem gleichen Abstand von $5.6 a_0$ verschwindend gering ist, so läßt sich spekulieren, daß der Fehler von KS-SAPT in dem $E_{exch-ind}^{(2)}$ -Term zu großen Teilen durch das 'Austauschmatrix-Problem' produziert wird.

Der Wechselwirkungsbeitrag in KS-SAPT mit den sicherlich stärksten Näherungen ist die Austausch-Dispersionsenergie. Dieser hängt ebenso wie die Dispersionsenergie recht stark von dem verwendeten Basissatz ab, wie die Werte für die Basissätze 1-3 in Tabelle 6.14 zeigen. Dabei ist ebenso wie bei $E_{disp}^{(2)}$ zu beobachten, daß Basis2 bei den kleinsten Abständen die besten Näherungen für die Referenzwerte von Korona liefert, während die Midbondfunktionen in Basis3 benötigt werden, um die langreichweitige Austausch-Dispersion gut zu beschreiben. Interessant ist, daß die S^2 -Näherung zu einer Vergrößerung der $E_{exch-disp}^{(2)}$ -Beiträge führt, so daß die jeweilige Unterschätzung der Referenzwerte durch KS-SAPT nicht von der S^2 -Näherung kommen kann. Berücksichtigt man, daß im Falle der Dispersionsenergie die ungekoppelten Werte jeweils die gekoppelten dem Betrage nach untertreiben, so ist es sehr wahrscheinlich, daß dieses auch für die Austausch-Dispersionsbeiträge zutrifft. Sowohl für $E_{exch-disp}^{(2)}$ als auch $E_{exch-ind}^{(2)}$ ist zu beobachten, daß die Abweichungen zu den Korona-Werten mit größeren intermolekularen Abständen immer kleiner werden (für Basis3) und es ist erstaunlich, daß man im Bereich des Minimums bei $5.6 a_0$ Abweichungen zu den Referenzwerten findet, die unterhalb von 2% liegen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man durch die Benutzung eines exakten XC-Potentials für das Helium-Atom sowie eines großen Basissatzes mit Midbondfunktionen mit der KS-SAPT Methode alle Wechselwirkungsbeiträge erster und zweiter Ordnung für He_2 bei mittleren und großen Abständen mit einer ausgezeichneten Genauigkeit beschreiben kann. Dabei konnte die Coulombenergie in erster Ordnung in nahezu vollständiger Übereinstimmung mit den hochgenauen Literaturdaten reproduziert werden. Diese Genauigkeit konnte für die in KS-SAPT prinzipiell potentiell exakten Induktions- und Dispersionsenergiebeiträge aufgrund der Näherungen im XC-Kernel nicht erreicht werden, jedoch hat sich herausgestellt, daß die entsprechenden Näherungen bei allen bis auf die kleinsten intermolekularen Abstände vernachlässigbar gering sind. Für die Austauschenergiebeiträge, welche in KS-SAPT nicht potentiell exakt sind (\rightarrow 'Dichtematrixnäherung') ist erwartungsgemäß insgesamt eine schlechtere Übereinstimmung mit den Referenzdaten gefunden worden als für deren entsprechende Polarisationsbeiträge. Allerdings waren auch hier im für die Wechselwirkung signifikanten Bereich die Abweichungen nur in Größenordnungen von wenigen Prozent. Dieses Ergebnis ist ein guter Anhaltspunkt dafür, daß man trotz des 'Austauschproblems' mit KS-SAPT die gleiche Genauigkeit wie mit dem Standard-Vielteilchen-SAPT-Verfahren erreichen kann, wenn man ein akkurates XC-Potential in den Monomerrechnungen benutzt.

Gesamtwechselwirkungsenergien für He_2 aus dem KS-SAPT Verfahren mit einem exakten XC-Potential

Nachdem gezeigt werden konnte, daß alle wichtigen Wechselwirkungsbeiträge für He_2 in erster und zweiter Ordnung sehr gut mit dem KS-SAPT Verfahren beschrieben werden können, stellt sich nun die Frage, ob dies auch für die Gesamtwechselwirkungsenergie zutrifft. Dabei werden in KS-SAPT gemäß Gl.6.7 die Wechselwirkungsbeiträge dritter und höherer Ordnung im intermolekularen Potential ebenso wie im Standard-SAPT Verfahren durch den Term $\delta(\text{HF})$ beschrieben, welcher alle Induktions- und Austauschinduktionsenergien dritter und höherer Ordnung auf unkorreliertem Niveau aufsummiert (vgl. Abschnitt 4.2.4). Um den hierdurch in der Gesamtwechselwirkungsenergie hervorgerufenen Fehler abschätzen zu können, sind alternativ die KS-SAPT Wechselwirkungsenergien für He_2 auch mit Hilfe der $\Delta^{(3-\infty)}$ -Werte aus der Arbeit von Korona *et al.* [342] berechnet worden. Diese entsprechen einer Aufsummierung aller korrelierten Wechselwirkungsbeiträge ab der dritten bis zur unendlichen Ordnung auf *full-CI*-Niveau.

Zum Vergleich sind für die einzelnen intermolekularen Abstände auch supermolekulare CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt worden, wobei jeweils die im letzten Abschnitt beschriebene Basis3 benutzt wurde. Die Potentialenergiekurven für die beiden KS-SAPT-Ansätze sowie für CCSD(T) sind in Abb.6.18 gezeigt. Ebenfalls mit in das Diagramm aufgenommen wurden die Level(3)-SAPT-Werte von Korona *et al.* [342], sowie einige Punkte aus den Quanten Monte-Carlo (QMC) Rechnungen von Anderson *et al.* [345].

Geht man davon aus, daß die QMC-Werte (graue Punkte in Diagramm 6.18) am genaue-

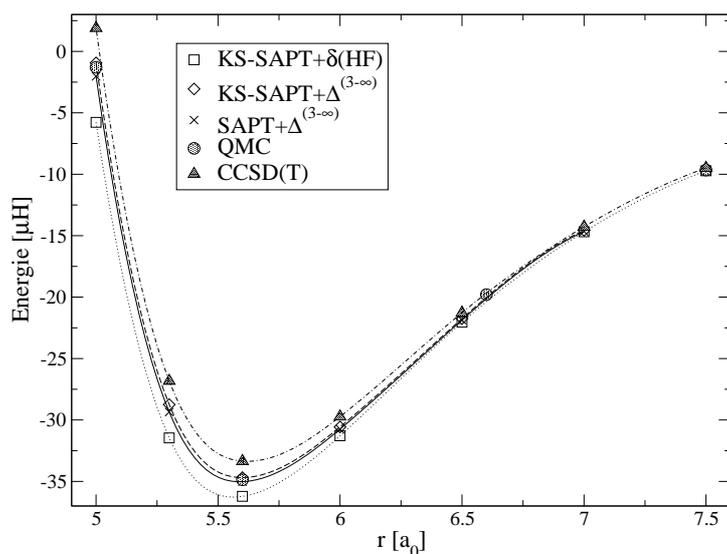


Abbildung 6.18: Potentialenergiekurven für das He-Dimer. Die gepunktete Linie gibt den Verlauf für die Standard KS-SAPT Methode wieder und die gestrichelte Kurve entspricht der Summe $E_{\text{KS-SAPT}}^{(1+2)} + \Delta^{(3-\infty)}$ (siehe Text) und die gepunkt-strichelte Linie der CCSD(T) Methode (jeweils mit Basis3 gerechnet; siehe Text). Die durchgezogene Linie entspricht dem SAPT-Potential von Korona *et al.* [342] und die grauen Punkte den Quanten Monte-Carlo Rechnungen von Anderson *et al.* [345]

Tabelle 6.15: Vergleich der berechneten He₂ Gleichgewichtsabstände und Dissoziationsenergien mit ausgewählten ab-initio und analytischen Potentialen (Energien in μH und Abstände in a_0)

Referenz	Methode	Basis	D_e	r_e
Diese Arbeit	CCSD(T)	Basis3	-33.38	5.625
Diese Arbeit	KS-SAPT+ $\delta(\text{HF})$	Basis3	-36.25	5.573
Diese Arbeit	KS-SAPT+ $\Delta^{(3-\infty)}$	Basis3	-34.69	5.606
van Mourik <i>et al.</i> [197]	CCSD(T)	t-aug-cc-pV6Z	-33.53	5.626
van Mourik <i>et al.</i> [197]	CCSD(T)	cbs	-33.73	5.620
Klopper und Noga	FCI(abgeschätzt) [346]	11s8p6d5f4g3h	-34.835	5.6 ^a
Anderson <i>et al.</i> [345]	QMC		-34.87±0.3	5.6 ^a
Korona <i>et al.</i> [342]	SAPT	erweiterter GTG	-35.03	5.602
Komasa und Rychlewski ^b	ECG	1200-Term	-34.68	5.6 ^a
Aziz und Slaman ^c	LM2LM2		-34.58	5.613
Aziz <i>et al.</i> ^d	HFD-B3-FCI1		-34.70	5.609
Janzen und Aziz ^e	SAPT2		-35.02	5.602

^anicht optimiert

^bvariationelle Rechnungen mit exponentiell korrelierten Gauss-Wellenfunktionen [347]

^cReferenz [348]; Potential basiert auf den *Interacting Correlated Fragment* (IFC) Resultaten von Liu und McLean [349]

^dReferenz [350]; Potential basiert auf Quanten Monte-Carlo [351] und FCI Resultaten [352] und benutzt SCF Dispersionskoeffizienten

^eReferenz [353]; Potential basiert auf Korona's SAPT Resultaten [342]

sten die Wechselwirkung für He_2 beschreiben (der Knotenfehler ist hier aufgrund der Symmetrie exakt behebbbar), so erkennt man aus den Auftragungen in Abb.6.18, daß die Potentialkurve von CCSD(T) im Bereich des Minimums etwas zu flach verläuft, während die Standard-KS-SAPT-Methode (Quadrate) eine zu stark attraktive Wechselwirkungsenergie liefert. Addiert man dagegen den $\Delta^{(3-\infty)}$ -Term zu den KS-SAPT-Energien erster und zweiter Ordnung (gestrichelte Linie), so stimmt der Verlauf der Potentialkurve mit den MC-Werten und auch mit der SAPT-Kurve von Korona (durchgezogene Linie) ausgezeichnet überein. Hierbei sollte erwähnt werden, daß gefunden wurde, daß die SAPT(SRS)-Energie bei $5.6 a_0$ bis auf 0.04% die FCI-Wechselwirkungsenergie reproduziert [343]. Aufgrund der Tatsache, daß KS-SAPT alle Level(3)-SAPT-Beiträge von Korona *et al.* in erster und zweiter Ordnung mit einer sehr guten Genauigkeit reproduzieren konnte (s.o.), zeigt sich damit, daß die Benutzung des $\delta(\text{HF})$ -Termes im Standard-KS-SAPT Verfahren möglicherweise zu der gravierendsten Näherung der Methode zählt.

In Tabelle 6.15 werden die Dissoziationsenergien und Gleichgewichtsabstände für He_2 für KS-SAPT mit den entsprechenden Werten anderer Methoden verglichen. Die eigenen CCSD(T)- und KS-SAPT-Werte im ersten Block in Tabelle 6.15 sind hierbei mittels eines Fits der Datenpunkte an ein sechsgradiges Polynom bestimmt worden. Ein Vergleich der besten Literaturdaten in Tabelle 6.15 zeigt, daß die Dissoziationsenergie von He_2 zwischen etwa -34.6 und $-35.03 \mu\text{H}$ liegt und der Gleichgewichtsabstand zwischen 5.60 und $5.613 a_0$. Dagegen erhält man mit KS-SAPT+ $\delta(\text{HF})$ D_e - und r_e -Werte, welche nicht in dem angegebenen Bereich liegen: die Dissoziationsenergie wird um etwa $1.5 \mu\text{H}$ überschätzt und der Gleichgewichtsabstand um etwa $0.03 a_0$ untertrieben. Dagegen liegen die Werte für das KS-SAPT+ $\Delta^{(3-\infty)}$ -Potential mit $-34.69 \mu\text{H}$ und $5.606 a_0$ innerhalb des Streubereiches der Literaturdaten (mit Ausnahme der CCSD(T)-Werte, welche ebenso wie die eigene CCSD(T)-Kurve D_e unter- und r_e übertreiben). Damit sind die Standard-KS-SAPT-Werte mit einem ähnlichen Fehler behaftet wie die von CCSD(T), während man durch die Benutzung der $\Delta^{(3-\infty)}$ -Korrektur ein nahezu exaktes Wechselwirkungspotential in dem Bereich des van der Waals Minimums für das Helium-Dimer erhält.

Wechselwirkungsenergiebeiträge für die Edelgasdimere aus dem KS-Verfahren mit ab-initio XC-Potentialen

Die ab-initio XC-Potentiale sind benutzt worden, um die einzelnen Wechselwirkungsbeiträge für He_2 , Ne_2 , Ar_2 und NeAr bei den Abständen $5.5 a_0$, $6.0 a_0$, $7.0 a_0$ und $6.5 a_0$ zu berechnen, wobei jeweils ein aug-cc-pVQZ Basissatz benutzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.16 angegeben. Zum Vergleich der KS-SAPT-Energiebeiträge sind in einigen Fällen auch die entsprechenden Werte für die nichtlokalen XC-Potentiale angegeben. Dabei entsprechen die $\text{CI}^{\text{a.i.}}$ Werte bei He_2 jeweils den Resultaten aus CISD-Rechnungen, während bei Ne_2 , Ar_2 und NeAr die jeweiligen Werte aus AQCC-Rechnungen entstammen. Die Induktionsenergien für die CI -Verfahren sind dabei mittels des in Abschnitt 6.3 beschriebenen *finite-field* Verfahrens bestimmt

worden. Aus Gründen der Einfachheit werden im folgenden die Abkürzungen aus Tabelle 6.16 für die einzelnen XC-Potentiale benutzt, während die entsprechenden ab-initio Methoden durch einen Index 'a.i.' gekennzeichnet werden.

Für die Coulombenergien findet man analog zu den Ergebnissen für die r^2 -Werte für die Atome (s.o.) jeweils eine recht gute Übereinstimmung der KS-Werte mit den entsprechenden ab-initio Werten: für die BO-Dichten findet man z.B. Abweichungen von 3% und weniger zwischen $\text{BO}^{\text{a.i.}}$ und BO bzw. LBO (wobei die Abweichungen für das BO-ZMP-Potential jeweils etwas geringer sind). Dieses Ergebnis war zu erwarten, da bei Ausschluß von numerischen Fehlern bei den LHF-(LBO-) bzw. ZMP-Verfahren die erhaltenen XC-Potentiale im Grunde die gleichen Dichten liefern müssen, wie zu deren Konstruktion eingesetzt worden ist. Dies gilt jedoch nicht notwendigerweise für die Dichtematrizen, und so ist es interessant zu beobachten, daß im Falle von HF und BO die KS-Austauschenergien jeweils nur wenig von den ab-initio Werten abweichen, wobei die LBO-Werte bei Ar_2 und NeAr wieder ein wenig schlechter mit $\text{BO}^{\text{a.i.}}$ übereinstimmen als die Austauschenergien aus den BO-ZMP-Potentialen.

Auch für die Induktions- und Austauschinduktionsenergien kann man eine recht gute Vergleichbarkeit zwischen den KS- und ab-initio-Werten ausmachen: für $E_{\text{ind}}^{(2)}$ findet man die größte Abweichung von ZMP-CI zu $\text{CI}^{\text{a.i.}}$ für das Ar-Dimer mit -7.3%. Die stärkeren Differenzen zwischen $\text{HF}^{\text{a.i.}}$ und LHF bzw. ZMP-HF für $E_{\text{disp}}^{(2)}$ und $E_{\text{exch-disp}}^{(2)}$ sind dagegen auf das verbesserte virtuelle Eigenwertspektrum von LHF bzw. ZMP-HF zurückzuführen. Dieses führt dazu, daß LHF bzw. ZMP-HF jeweils etwas näher bei den 'korrelierten' KS-SAPT Werten liegen als $\text{HF}^{\text{a.i.}}$.

Am Schluß der Tabelle 6.16 sind die Gesamtwechselwirkungsenergien für die einzelnen XC-Potentiale gezeigt, wobei die Terme höherer Ordnung durch den $\delta(\text{HF})$ -Term abgeschätzt wurden (s.o.). Zum Vergleich sind ganz am Ende die supermolekularen CCSD(T)-Energien aus Tabelle 6.10 aufgeführt. Es zeigt sich, daß die korrelierten KS-SAPT-Werte untereinander kaum Unterschiede voneinander aufweisen und die CCSD(T)-Resultate mit Abweichungen zwischen -10 (Ar_2) und +4% (Ne_2) reproduzieren können. Dabei ist zu erwähnen, daß man für die E_{int} -Werte für PBE0AC aus Tabelle 6.11 recht ähnlich große Fehler im Falle der Edelgasdimere findet.

Fazit

In diesem Abschnitt ist untersucht worden, wie gut die KS-SAPT Methode einzelne Wechselwirkungsbeiträge reproduziert, wenn man nahezu exakte XC-Potentiale aus korrelierten ab-initio Dichten in den Monomerrechnungen benutzt. Im Falle des Helium-Dimers konnte gezeigt werden, daß die Auswirkungen der meisten der Näherungen in dem derzeitigen Programmstatus der KS-SAPT Methode bei mittleren und großen intermolekularen Abständen vernachlässigbar sind. Dieses Ergebnis war insbesondere nicht für die Austauschenergiebeiträge vorherzusehen, da diese innerhalb des KS-SAPT Verfahrens nicht potentiell exakt sind. Man kann damit erwarten, daß das KS-SAPT Verfahren auch für genaue Studien größerer Dimersysteme geeignet ist, vorausgesetzt, es wird in Kombination mit akkuraten XC-Potentialen benutzt.

Tabelle 6.16: KS-SAPT($v_{xc}^{\text{ab-initio}}$): Energiebeiträge für die Edelgasdimere (aug-cc-pVQZ/Energien in mH)

Term	Methode	He ₂	Ne ₂	Ar ₂	NeAr	
$E_{pol}^{(1)}$	HF ^{a.i.}	-0.006389	-0.02026	-0.2315	-0.08877	
	BO ^{a.i.}	-0.006811	-0.02901	-0.2373	-0.10	
	CI ^{a.i.}	-0.007016	-0.03007	-0.2457	-0.1036	
	LHF	-0.006388	-0.02023	-0.2332	-0.08914	
	HF		-0.02061	-0.2391	-0.09163	
	LBO	-0.00677	-0.02841	-0.2313	-0.09745	
	BO		-0.02914	-0.2429	-0.1018	
	BO-T2		-0.03106	-0.251	-0.1063	
	CI	-0.006982	-0.0304	-0.2479	-0.1048	
$E_{exch}^{(1)}$	HF ^{a.i.}	0.04564	0.0843	0.7889	0.313	
	BO ^{a.i.}	0.04897	0.1189	0.8089	0.357	
	LHF	0.04563	0.08456	0.7843	0.3142	
	HF		0.0858	0.8036	0.3203	
	LBO	0.04869	0.1168	0.7765	0.3474	
	BO		0.1192	0.8134	0.3596	
	BO-T2		0.1262	0.8378	0.3742	
	CI	0.04997	0.1237	0.8283	0.369	
	$E_{ind}^{(2)}$	HF ^{a.i.}	-0.00106	-0.01511	-0.2989	-0.09903
CI ^{a.i.}		-0.001189	-0.02408	-0.326	-0.1148	
LHF		-0.001065	-0.01522	-0.305	-0.1007	
HF			-0.01568	-0.331	-0.1071	
LBO		-0.00115	-0.02317	-0.3083	-0.109	
BO			-0.02397	-0.3406	-0.1175	
BO-T2			-0.0256	-0.3551	-0.123	
CI		-0.001184	-0.02493	-0.3498	-0.1211	
$E_{exch-ind}^{(2)}$		HF ^{a.i.}	0.0008757	0.01539	0.2935	0.1023
	LHF	0.0008813	0.01551	0.2994	0.1041	
	HF		0.01598	0.3258	0.111	
	LBO	0.0009623	0.02373	0.303	0.1124	
	BO		0.02455	0.3355	0.1215	
	BO-T2		0.02623	0.3499	0.1272	
	CI	0.0009892	0.02553	0.3446	0.1251	
	$E_{disp}^{(2)}$	HF ^{a.i.}	-0.06917	-0.1733	-0.9813	-0.4026
		LHF	-0.07161	-0.178	-1.028	-0.4176
HF			-0.1792	-1.029	-0.4195	
LBO		-0.07262	-0.1972	-1.012	-0.437	
BO			-0.1995	-1.027	-0.4432	
BO-T2			-0.2061	-1.044	-0.4545	
CI		-0.07387	-0.2046	-1.038	-0.4515	
$E_{exch-disp}^{(2)}$		HF ^{a.i.}	0.00156	0.004969	0.07322	0.02216
		LHF	0.002109	0.006588	0.1066	0.03005
	HF		0.006709	0.1088	0.03071	
	LBO	0.002214	0.009012	0.1054	0.0333	
	BO		0.009243	0.11	0.03459	
	BO-T2		0.009847	0.1135	0.03616	
	CI	0.002281	0.00965	0.1122	0.03564	
	E_{tot}	LHF	-0.03221	-0.1086	-0.4063	-0.1721
		HF		-0.1088	-0.3915	-0.1693
LBO		-0.03044	-0.101	-0.3968	-0.1635	
BO			-0.1013	-0.382	-0.1599	
BO-T2			-0.1023	-0.3791	-0.1595	
CI		-0.03057	-0.1028	-0.3811	-0.1607	
CCSD(T) ^{a.i.}		-0.02804	-0.1056	-0.3591	-0.1632	

Allerdings sollte an dieser Stelle angemerkt sein, daß die Abschätzung der Beiträge höherer intermolekularer Ordnungen durch den $\delta(\text{HF})$ -Term offensichtlich eine der schlechtesten Näherungen des KS-SAPT Verfahrens ist. Dies hat im besonderen auch für stark wechselwirkende Systeme Konsequenzen, da hier die Summe der Terme höherer Ordnung von der gleichen Größenordnung wie die Wechselwirkung selbst sein kann. Es ist damit eine wichtige zukünftige Aufgabe, diese Beiträge durch ein genaueres Verfahren abzuschätzen.

Die in diesem Abschnitt benutzte Methodik zur Berechnung der Wechselwirkungsbeiträge aus numerischen XC-Potentialen ist prinzipiell für jede Art von Dimersystem anwendbar. Hat man einmal die XC-Potentiale für die Monomere aus akkuraten ab-initio Dichten gewonnen, so kann man damit prinzipiell eine KS-SAPT-Potentialfläche generieren. Allerdings müssen bei der Wahl eines anderen Integrationsgitters die Werte für das XC-Potential jeweils mit Hilfe der Daten für das ab-initio XC-Potential interpoliert werden, was in Abhängigkeit von der Feinheit des Gitters und dem Interpolationsverfahren zu numerischen Fehlern führen kann.

6.7 Größere Testrechnungen

Die Ergebnisse des vorletzten Abschnittes 6.5 haben gezeigt, daß die KS-SAPT Methode in der Lage ist, für eine Reihe von kleinen Dimersystemen die Wechselwirkungsenergien aus korrelierten supermolekularen Rechnungen mit wenigen Prozent Abweichung zu reproduzieren, wenn man das asymptotisch korrigierte PBE0AC Modellpotential in den KS-Monomerrechnungen benutzt. Ferner haben die Untersuchungen des letzten Abschnittes gezeigt, daß all die Näherungen der KS-SAPT Methode, die über diejenigen im XC-Potential hinausgehen, (vgl. Gl.6.7) hinreichend sind, um das Wechselwirkungspotential für das Helium-Dimer mit einer hohen Genauigkeit wiedergeben zu können. Die KS-SAPT Methode ist damit ähnlich wie das Standard-Vielteilchen-SAPT Verfahren eine akkurate Methode zur Beschreibung von intermolekularen Wechselwirkungen.

Es stellt sich nun die Frage, wie effizient KS-SAPT im Vergleich zu anderen ab-initio Verfahren und insbesondere CCSD(T) als Standardmethode zur Berechnung von Wechselwirkungsenergien ist. Dieses soll in diesem Abschnitt anhand von einigen größeren Testrechnungen für die Dimere Ne_2 , $(\text{H}_2\text{O})_2$ und Phenol- H_2O demonstriert werden.

Vom theoretischen Standpunkt her sind die rechenkritischen Schritte der KS-SAPT Methode in der derzeitigen Implementierung die Berechnung der *Response*funktionen sowie die Berechnung der Dispersionsenergie. Im ersten Fall wird ein nicht-hermitesches Eigenwertproblem (vgl. Gl.3.15) der Dimension $n=\text{occ}\times\text{vir}$ (besetzt \times virtuell) gelöst, wobei der Aufwand immer mit $n^3=\text{occ}^3\times\text{vir}^3$ skaliert, d.h. er steigt wie N^6 mit der Molekülgröße N . Zur Berechnung der Dispersionsenergie gemäß Gl.4.37 müssen wiederum Matrizen der Größe $\text{occ}\times\text{vir}$ multipliziert werden, was erneut einem Aufwand von $n^3=\text{occ}^3\times\text{vir}^3$ entspricht, d.h. es handelt sich auch hier um einen N^6 -Prozeß. Insgesamt skaliert das KS-SAPT-Verfahren damit wie N^6 . In der Praxis zeigt sich jedoch, daß noch ein weiterer Rechenschritt kritisch ist, nämlich die

Bildung der Kohn-Sham Hessematrix (siehe Gl.3.31), da hier zur numerischen Integration ein $n_{xc} \times \text{occ}^2 \times \text{vir}^2$ -Prozeß vonnöten ist, wobei n_{xc} die Anzahl der Gitterpunkte ist. Zwar liegt der Aufwand im Vergleich zu den beiden oberen Rechenschritten nur bei N^5 , jedoch besitzt dieser Rechenschritt einen recht hohen Vorfaktor, welcher durch die Feinheit des Integrationsgitters gesteuert wird. Bei sehr feinen Integrationsgittern muß man pro Atom der zweiten Periode mit einer Anzahl von 1×10^5 - 2×10^5 Gitterpunkten rechnen, so daß dagegen der Aufwand zur Lösung der *Responsegleichung* oder die Berechnung der Dispersionsenergie vernachlässigbar wird. Allerdings kann man den Aufwand für die Berechnung der KS-Hessematrix erheblich reduzieren (und damit den hohen Vorfaktor kleiner machen), wenn man *Prescreening*-Verfahren benutzt, wobei man z.B. durch eine Vorausberechnung der Übergangsdichten $\phi_i(r)\phi_a(r)$ mittels einer gewählten Schranke abschätzt, ob die entsprechenden Elemente der Matrix berechnet werden sollen oder nicht.

Der große Vorteil von KS-SAPT gegenüber dem Vielteilchen-SAPT Verfahren ist, daß, sobald die *Responsegleichungen* gelöst worden sind, alle Beiträge bis auf $E_{disp}^{(2)}$ mit dem gleichen niedrigen Aufwand berechnet werden können wie die Hartree-Fock Beiträge in Vielteilchen-SAPT. Für $E_{disp}^{(2)}$ gilt, daß der Aufwand in KS-SAPT demjenigen für die Berechnung gewisser Vierfach-Anregungsterme in $E_{disp}^{(220)}$ entsprechen, welche standardmäßig in SAPT zur Berechnung der Dispersionsenergie in zweiter Ordnung in den intramonomeren Fluktuationspotentialen benötigt werden. Ein bestimmter Teilbeitrag von $E_{disp}^{(220)}$ enthält jedoch Dreifachanregungsamplituden, so daß dessen Berechnung mit N^7 skaliert, was ein deutlicher Nachteil gegenüber KS-SAPT ist.

6.7.1 Neon Dimer

Für das Neon-Dimer sind die Potentialenergiekurven mit den Methoden MP2, CCSD, CCSD(T) sowie SAPT(HF) und SAPT(PBE0AC) für die Basissätze aug-cc-pVXZ (X=2-5) berechnet worden. Die supermolekularen Rechnungen sind mit dem Programmpaket Molpro [308] durchgeführt worden, wobei jeweils alle Elektronen korreliert worden sind. Im Fall von SAPT(PBE0AC) ist die Vorschrift aus Gl.6.7 zur Berechnung der Gesamtenergie benutzt worden, wobei ein (A)LDA-Kernel zur Berechnung der *Responsefunktionen* verwendet wurde. Die Werte für SAPT(HF) entsprechen der Summe $E_{int}^{\text{SAPT(HF)}} = E_{int}^{\text{HF}} + E_{disp}^{(2)}(\text{TDHF}) + E_{exch-disp}^{(20)}$, wobei E_{int}^{HF} die supermolekulare Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie ist und $E_{disp}^{(2)}(\text{TDHF})$ die gekoppelte TDHF-Dispersionsenergie.

Die Potentialkurven für die verschiedenen Methoden in der aug-cc-pV5Z Basis (254 Basisfunktionen) sind in Abb.6.19 gezeigt. Man kann hier gut erkennen, daß die supermolekulare Hartree-Fock Kurve überhaupt keine attraktive Wechselwirkung beschreibt, was auf das Fehlen der wichtigen Dispersionsenergiebeiträge zurückzuführen ist, wie man anhand des Vergleiches mit der SAPT(HF) Kurve direkt erkennen kann. Mit MP2 und CCSD ist der Verlauf der Potentialenergiekurve im Vergleich zu CCSD(T) jeweils zu flach und die Minima sind gegenüber

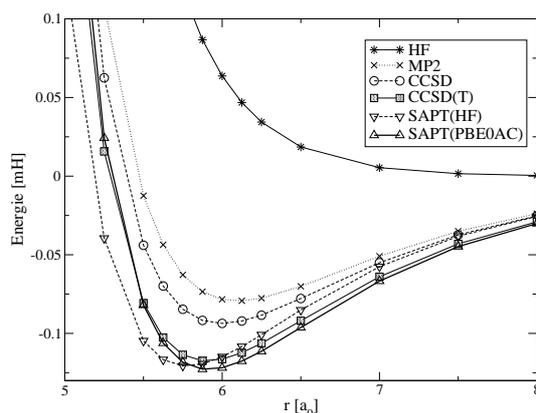


Abbildung 6.19: Potentialenergiekurven für das Ne-Dimer (aug-cc-pV5Z)

dem der CCSD(T)-Kurve etwas nach rechts verschoben. Diese recht deutlichen Unterschiede zwischen den korrelierten Supermolekül-Kurven zeigen, daß der gesamte Korrelationseffekt, insbesondere durch die Dreifachanregungsbeiträge, im Neon-Dimer signifikant groß ist. Interessant ist nun, daß die beiden SAPT-Kurven im Bereich des van der Waals Minimums den Verlauf der CCSD(T)-Kurve besser wiedergeben als sowohl MP2 und CCSD. Dabei ist jedoch im Fall von SAPT(HF) eine deutliche Verschiebung des Potentials gegenüber CCSD(T) zu kleineren Abständen zu beobachten, während die SAPT(PBE0AC)-Kurve die CCSD(T)-Kurve in allen Bereichen am besten reproduziert, allerdings mit einer etwas tieferen Potentialmulde.

Die Gleichgewichtsabstände r_e und Dissoziationsenergien D_e sind für die einzelnen Methoden und Basissätze durch das Anfitzen eines 8-gradigen Polynoms bestimmt worden. Die erhaltenen Resultate sowie die aus den Werten extrapolierten Abschätzungen für das Basisatzlimit ($\text{cbs} \cong \text{complete basis set estimation}$) sind in Tabelle 6.17 gezeigt. Letztere sind mit Hilfe einer Anpassung der Funktion $f(x) = a + b \cdot e^{-cx}$ ($x=2-5$: Kardinalzahl) mit den Pa-

Tabelle 6.17: Gleichgewichtsabstände r_e (in a_0) und Dissoziationsenergien D_e (in mHartree) für das Neon Dimer

Eigenschaft	Basis	MP2	CCSD	CCSD(T)	SAPT(HF)	SAPT(PBE0AC)
r_e^a	VDZ	6.544	6.494	6.437	6.260	6.408
	VTZ	6.261	6.169	6.080	5.916	6.095
	VQZ	6.138	6.040	5.952	5.822	5.971
	V5Z	6.099	5.998	5.904	5.774	5.911
	cbs	6.065	5.967	5.878	5.764	5.874
D_e^b	VDZ	-0.03730	-0.03990	-0.04608	-0.05004	-0.04682
	VTZ	-0.05877	-0.06704	-0.08176	-0.08689	-0.08304
	VQZ	-0.07277	-0.08510	-0.10598	-0.10936	-0.10769
	V5Z	-0.07936	-0.09367	-0.11756	-0.12064	-0.12319
	cbs	-0.09031	-0.10847	-0.13835	-0.13727	-0.15434

^aexp.: $5.847 \pm 0.002 a_0$ [354]^bexp.: 0.1339 ± 0.0006 mHartree [354]

parametern a , b und c an die jeweiligen Daten ermittelt worden. Dabei zeigt sich, daß sich die Werte für r_e durch die Basissatzextrapolation nicht mehr sehr stark ändern, so daß auch für die cbs-Resultate eine sehr gute Übereinstimmung für die Position des Gleichgewichtsabstandes zwischen CCSD(T) und SAPT(PBE0AC) gefunden wird. Dagegen führt im Falle von D_e die Basissatzextrapolation jeweils zu einer recht starken Änderung der Werte gegenüber den Daten in der aug-cc-pV5Z Basis. Dabei vergrößert sich die Abweichung des SAPT(PBE0AC)-Wertes von -5% zu dem CCSD(T)-Referenzwert für die aug-cc-pV5Z Basis auf über -11%, während die abgeschätzte Dissoziationsenergie für SAPT(HF) nur um 0.7% von dem CCSD(T)-Wert abweicht. Dagegen findet man für CCSD eine Abweichung von etwa 22% und für MP2 sogar eine Abweichung von knapp 35% zu dem extrapolierten D_e -Wert von CCSD(T). Damit beschreiben SAPT(PBE0AC) und SAPT(HF) die Wechselwirkung im Neon-Dimer auf CCSD(T)-Niveau besser als sowohl CCSD und auch MP2.

Eine Mittelung der CPU-Zeiten für die Rechnungen in der aug-cc-pV5Z Basis ergab jeweils eine durchschnittliche Zeit für die SAPT(HF)-Rechnungen von 94 min und für die reinen SAPT(PBE0AC)-Rechnungen von 86 min. Da im Fall von SAPT(PBE0AC) auch das Ergebnis für die δ (HF)-Werte benötigt wurde, entspricht damit die Gesamtzeit für eine komplette SAPT(PBE0AC)-Rechnung einer Dauer von 180 min. Diese Rechenzeit ließe sich jedoch noch dadurch verringern, daß auf die Berechnung des $E_{disp}^{(2)}$ Beitrages in der SAPT(HF)-Rechnung verzichtet wird. Ferner sind in dem angeführten Beispiel die AO-Zweielektronenintegrale zweimal berechnet worden. Dagegen dauerte eine supermolekulare CCSD(T)-Rechnung im Schnitt etwa 690 min, so daß die KS-SAPT-Rechnung insgesamt um einen Faktor von 3.8 schneller ist als eine entsprechende CCSD(T)-Rechnung (die Rechnungen sind jeweils auf einer 0.5 GHz DEC-ALPHA Architektur durchgeführt worden).

6.7.2 Wasser Dimer

Die Wechselwirkungsenergie für das Wasser-Dimer in der Minimumsgeometrie von Mas und Szalwicz [307] ist mit verschiedenen Korrelationsmethoden sowie SAPT(HF) und SAPT(PBE0AC) in einer 344-Funktionen großen Dimerbasis, bestehend aus den aug-cc-pVQZ-Monomerbasis-sätzen, berechnet worden. Die supermolekularen Rechnungen sind mit dem Programmpaket Molpro durchgeführt worden, wobei jeweils alle Elektronen korreliert wurden.

Die Werte für die Wechselwirkungsbeiträge und die Gesamtwechselwirkungsenergien sind in Tabelle 6.18 gezeigt. Ein Vergleich der E_{int} -Werte für SAPT(HF) und SAPT(PBE0AC) mit den Møller-Plesset- und Coupled-Cluster Energien aus Spalte drei zeigt, daß SAPT(HF) die Wechselwirkungsenergie stark, um etwa 20%, übertreibt. Dagegen ist der Wert von -7.580 mH für SAPT(PBE0AC) in einer recht guten Übereinstimmung mit der MP4(SDQ)- und CCSD-Wechselwirkungsenergie von -7.606 bzw. -7.620 mH. Allerdings führen die Korrelationsbeiträge aus den Dreifachanregungen bei MP4 und CCSD(T) zu einer um jeweils etwa -0.35 mH attraktiveren Wechselwirkung für das Wasser-Dimer, was erstaunlicherweise auch durch

Tabelle 6.18: Energiebeiträge für das H₂O-Dimer in der Minimumsgeometrie [307] (aug-cc-pVQZ/Energien in mHartree)

Term	SAPT(HF)	SAPT(PBE0AC)	ab-initio	Lit.
$E_{pol}^{(1)}$	-12.325	-11.862		
$E_{exch}^{(1)}$	9.498	10.884		
$E_{exch}^{(1)}(S^2)$	9.440	10.810		
$E_{ind}^{(2)}$	-4.101	-4.773		
$E_{exch-ind}^{(2)}$	2.163	2.824		
$E_{disp}^{(2)}$	-3.950	-4.388		
$E_{disp,u}^{(2)}$	-3.824	-5.507		
$E_{exch-disp}^{(2)}$	0.680	1.002		
$E^{(1)} + E^{(2)}$	-8.035	-6.313		
$\delta(\text{HF})$	-1.267	-1.267		
E_{int}	-9.302	-7.580	-7.930 ^a / -7.606 ^b / -7.949 ^c	-7.84 ^d
		-7.784 ^e	-7.620 ^f / -7.981 ^g	-8.05 ^h

^aMP2, aug-cc-pVQZ^bMP4(SDQ), aug-cc-pVQZ^cMP4, aug-cc-pVQZ^dMP2, 243 Gaußfunktionen DC+BS [307]^e $E_{exch-disp}^{(2)} = E_{exch-disp,u}^{(2)} * \frac{E_{disp}^{(2)}}{E_{disp,u}^{(2)}}$ ^fCCSD, aug-cc-pVQZ^gCCSD(T), aug-cc-pVQZ^hSAPT, 152 Gaußfunktionen MC+BS [307]

die MP2-Methode reproduziert werden kann. Ebenfalls dargestellt in Tabelle 6.18 sind neben den gekoppelten TDHF- bzw. TDDFT-Dispersionsenergien auch die entsprechenden ungekoppelten *Sum over States*-Dispersionsenergien aus den HF- bzw. PBE0AC-Orbitalen. Dabei ist interessanterweise zu beobachten, daß im Falle von HF kaum ein Unterschied zwischen der gekoppelten und der ungekoppelten Variante vorliegt, während bei PBE0AC $E_{disp}^{(2)}$ betragsmäßig um ganze 1.12 mH kleiner ist als $E_{disp,u}^{(2)}$. Es ist anzunehmen, daß dieser Effekt auch bei der Austausch-Dispersionsenergie vorliegt, so daß der ungekoppelte Werte für $E_{exch-disp,u}^{(2)}$ von 1.002 in Tabelle 6.18 ebenfalls etwas zu groß ist. Eine Möglichkeit, um die gekoppelten Werte für die Austausch-Dispersionsenergien abzuschätzen, liefert z.B. die folgende Formel:

$$E_{exch-disp}^{(2)} = E_{exch-disp,u}^{(2)} \cdot \frac{E_{disp}^{(2)}}{E_{disp,u}^{(2)}} \quad (6.17)$$

wobei angenommen wird, daß der Effekt der Kopplung prozentual der gleiche ist, wie für die Dispersionsenergie. Wendet man diese Vorschrift an, so erhält man einen Wert für $E_{exch-disp}^{(2)}$ von etwa 0.8 mH für PBE0AC. Der resultierende Wert für die Gesamtwechselwirkungsenergie von -7.784 mH liegt damit um etwa 0.2 mH tiefer und liefert damit eine etwas bessere Übereinstimmung mit den Werten für MP4 und CCSD(T). Diese Überlegung demonstriert, daß für die Wechselwirkung des Wasser-Dimers in der Nähe des Minimums die Austausch-

Dispersionsenergie durchaus ein nicht zu vernachlässigender Beitrag ist. Die Tabelle 6.18 zeigt ferner, daß auch der $\delta(\text{HF})$ -Term im Größenordnungsbereich (15%) der Gesamtwechselwirkungsenergie liegt, so daß möglicherweise auch die Näherungen dieses Terms behoben werden müssen, um die Gesamtwechselwirkungsenergie akkurat beschreiben zu können.

Die SAPT Rechnungen sind auf einem DEC-ALPHA Rechner mit 0.5 GHz durchgeführt worden. Die CPU-Zeiten für die SAPT(PBE0AC) und SAPT(HF) Rechnung betragen 21.0 bzw. 13.2 h. Diese große Differenz läßt sich dadurch erklären, daß in der SAPT(PBE0AC) Rechnung ein sehr feines Integrationsgitter für die Integrale über $v_{xc}(\mathbf{r})$ und $f_{xc}(\mathbf{r})$ verwendet wurde. Die ab-initio Rechnungen wurden dagegen auf einem Intel Xeon Prozessor mit 2.4 GHz durchgeführt, weshalb hier nicht so ohne weiteres ein Vergleich der CPU-Zeiten angestellt werden kann. Allerdings zeigt ein Vergleich der Zeiten, die für die Berechnung der AO-Zweielektronenintegrale benötigt wurden (0.77 h auf der DEC-ALPHA und 0.27 h auf dem Intel-Xeon), daß der Intel Prozessor als der schnellere einzustufen ist (dieses hängt sicherlich von der Art der Rechenoperationen ab, die jeweils durchgeführt werden, sowie auch noch von einigen anderen Faktoren, wie dem Speicher-Bus, usw.). Die CCSD(T)-Supermolekülrechnung auf dem Intel-Xeon Rechner dauerte 29.47 h, was deutlich länger ist, als die jeweiligen einzelnen SAPT Rechnungen. Da wiederum in der SAPT(HF) Rechnung die für die Berechnung der SAPT(PBE0AC)-Energie nicht benötigten Beiträge $E_{disp}^{(2)}$ und $E_{exch-disp}^{(2)}$ ausgerechnet wurden, ließe sich die benötigte Rechenzeit für die Summe der beiden Einzelrechnungen noch um einiges verkleinern. Darüber hinaus zeigt der Vergleich der CPU-Zeiten für SAPT(PBE0AC) und SAPT(HF), daß eine Untersuchung, inwieweit die Genauigkeit bei der numerischen Integration die Gesamtenergie beeinflusst, für zukünftige Anwendungen recht hilfreich sein dürfte.

6.7.3 Phenol-H₂O

Die Güte der KS-SAPT Methode ist für drei verschiedene Geometrien des Phenol-Wasser Dimers getestet worden. Dabei sind neben der Minimumsgeometrie aus [355] zwei weitere Geometrien gewählt worden, in welchen das Wassermolekül als H-Donor fungiert (siehe Abb.6.20). Als Basissatz ist eine dimerzentrierte Basis bestehend aus den aug-cc-pVDZ Basen für die Monomere benutzt worden.

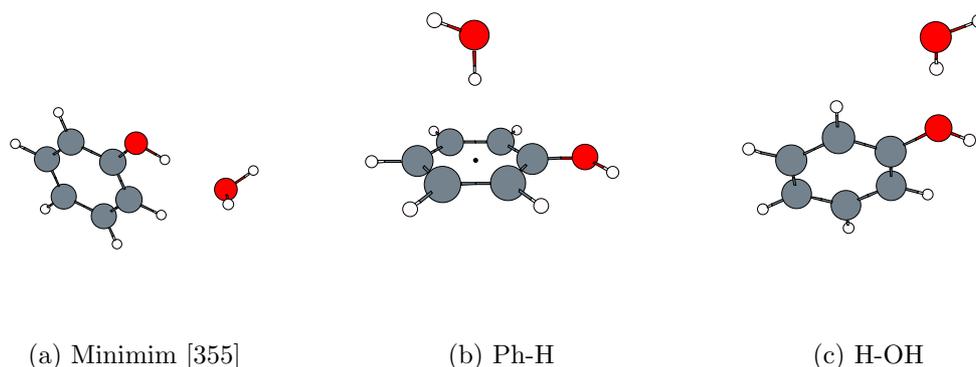
Die SAPT-Energiebeiträge sind jeweils für Hartree-Fock und PBE0AC berechnet worden, wobei zur Berechnung der *Responsevektoren* für die Beiträge in zweiter Ordnung nur Anregungen aus den Valenzorbitalen berücksichtigt wurden. Die ab-initio Referenzwerte sind mit dem Quantenchemieprogramm Molpro [308] berechnet worden, wobei die Core-Orbitale nicht korreliert wurden.

Die Ergebnisse für die Wechselwirkungsenergiebeiträge und die supermolekularen Møller-Plesset und Coupled-Cluster Energien sind in Tabelle 6.19 gezeigt. Vergleicht man die Gesamtwechselwirkungsenergien für SAPT(HF) und SAPT(PBE0AC) für die drei Geometrien, so sind in jedem Fall recht starke Differenzen zu finden, wobei bei SAPT(HF) die Werte von

Tabelle 6.19: Energiebeiträge für das Ph-H₂O-Dimer (aug-cc-pVDZ/Energien in mHartree)

Geometrie ^a	Term	SAPT(HF)	SAPT(PBE0AC)	ab-initio
(a)	$E_{pol}^{(1)}$	-14.706	-14.272	
	$E_{exch}^{(1)}$	10.870	12.955	
	$E_{exch}^{(1)}(S^2)$	10.801	12.861	
	$E_{ind}^{(2)}$	-4.956	-6.069	
	$E_{exch-ind}^{(2)}$	2.466	3.573	
	$E_{disp}^{(2)}$	-4.498	-5.020	
	$E_{disp,u}^{(2)}$	-4.521	-6.766	
	$E_{exch-disp}^{(2)}$	0.683	1.097	
	$E^{(1)} + E^{(2)}$	-10.141	-7.736	
	$\delta(\text{HF})$	-1.489	-1.489	
	E_{int}	-11.630	-9.225	-9.803 ^b /-9.318 ^c /-9.776 ^d
			-9.508 ^e	-9.291 ^f /-9.729 ^g
(b)	$E_{pol}^{(1)}$	-7.063	-7.100	
	$E_{exch}^{(1)}$	16.399	16.894	
	$E_{exch}^{(1)}(S^2)$	16.318	16.804	
	$E_{ind}^{(2)}$	-5.945	-6.512	
	$E_{exch-ind}^{(2)}$	3.986	4.708	
	$E_{disp}^{(2)}$	-8.855	-9.189	
	$E_{disp,u}^{(2)}$	-9.959	-13.880	
	$E_{exch-disp}^{(2)}$	1.446	2.075	
	$E^{(1)} + E^{(2)}$	-0.031	0.876	
	$\delta(\text{HF})$	-1.264	-1.264	
	E_{int}	-1.295	-0.387	-0.855 ^b /0.837 ^c /-0.480 ^d
			-1.089 ^e	0.001 ^f /0.059 ^g
(c)	$E_{pol}^{(1)}$	-9.194	-8.714	
	$E_{exch}^{(1)}$	8.811	10.427	
	$E_{exch}^{(1)}(S^2)$	8.765	10.366	
	$E_{ind}^{(2)}$	-3.527	-4.278	
	$E_{exch-ind}^{(2)}$	1.835	2.621	
	$E_{disp}^{(2)}$	-4.122	-4.549	
	$E_{disp,u}^{(2)}$	-4.215	-6.308	
	$E_{exch-disp}^{(2)}$	0.552	0.878	
	$E^{(1)} + E^{(2)}$	-5.644	-3.614	
	$\delta(\text{HF})$	-0.999	-0.999	
	E_{int}	-6.643	-4.614	-5.237 ^b /-4.838 ^c /-5.211 ^d
			-4.858 ^e	-4.851 ^f /-5.208 ^g

^aSiehe Abb.6.20^bMP2, aug-cc-pVDZ^cMP4(SDQ), aug-cc-pVDZ^dMP4, aug-cc-pVDZ^ehier $E_{exch-disp}^{(2)} = E_{exch-disp,u}^{(2)} * \frac{E_{disp}^{(2)}}{E_{disp,u}^{(2)}}$ verwendet^fCCSD, aug-cc-pVDZ^gCCSD(T), aug-cc-pVDZ

Abbildung 6.20: Phenol-H₂O Geometrien

E_{int} jeweils deutlich tiefer liegen, was für die Geometrien (a) und (c) vor allem auf die sehr viel kleineren $E_{exch}^{(1)}$ -Werte zurückzuführen ist. Neben den gekoppelten TDHF- bzw. TDDFT-Dispersionsenergien sind in Tabelle 6.19 jeweils auch wieder die ungekoppelten Dispersionsenergien angegeben. Dabei zeigt sich ebenso wie für das Wasser-Dimer (siehe letzter Abschnitt), daß bei Hartree-Fock für die drei Geometrien die Unterschiede zwischen $E_{disp}^{(2)}$ und $E_{disp,u}^{(2)}$ sehr gering im Vergleich zu den Differenzen bei PBE0AC sind. Es ist damit im letzteren Fall wiederum anzunehmen, daß die ungekoppelten Austausch-Dispersionsenergien für PBE0AC etwas zu groß sind. Benutzt man die Abschätzung für $E_{exch-disp}^{(2)}$ aus Gl.6.17, so erhält man jeweils eine korrigierte Wechselwirkungsenergie für SAPT(PBE0AC), welche zwischen 0.24 und 0.7 mH tiefer liegt als der Standardwert. Vergleicht man nun die E_{int} -Werte von SAPT(HF) und SAPT(PBE0AC) mit den Møller-Plesset und Coupled-Cluster Resultaten in der dritten Spalte von Tabelle 6.19, so findet man, daß in allen drei Fällen SAPT(PBE0AC) eine bessere Näherung für die ab-initio Werte liefert. Allerdings stellt man für Geometrie (b) fest, daß SAPT(PBE0AC) eine deutlich zu tief liegende Wechselwirkungsenergie liefert. Vergleicht man allerdings die entsprechenden MP2-4 bzw. CCSD und CCSD(T) Werte für Geometrie (b), so kann man eine starke Streuung der Werte erkennen, wobei z.B. in der Reihe MP2-MP4(SDQ)-MP4 die Wechselwirkungsenergie zwischen -0.855 und 0.837 mH oszilliert. Höchst erstaunlich ist ferner, daß der Effekt der Dreifachanregungen bei CCSD(T) positiv ist. Es handelt sich damit offensichtlich um ein Beispiel, wo die Austauschwechselwirkungen sehr stark dominieren, was auch anhand der im Vergleich zu den anderen Beiträgen großen Beträge von $E_{exch}^{(1)}$ zu erkennen ist. Daß allerdings die Differenz zwischen $E_{exch}^{(1)}(S^2)$ und $E_{exch}^{(1)}$ nur sehr gering ist, zeigt, daß die S^2 -Näherung für die Austauschbeiträge in zweiter Ordnung nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit der Grund für die recht starke Abweichung der SAPT(PBE0AC)-Wechselwirkungsenergie zu den Coupled-Cluster Werten ist. Es ist eher zu vermuten, daß die Abschätzung der höheren Beiträge durch den $\delta(\text{HF})$ -Term signifikante Fehler in der Gesamtwechselwirkungsenergie mit sich bringt, da dieser Beitrag betragsmäßig größer ist, als die CCSD(T)-Wechselwirkungsenergie selber. Bei der Minimumsgeometrie (a) sowie der Geometrie (c) liegen die Standardwerte für SAPT(PBE0AC)

ein wenig außerhalb des Streubereiches der diversen ab-initio Methoden. Die Korrektur für den Austausch-Dispersionsenergiebeitrag führt dagegen dazu, daß die Gesamtwechselwirkungsenergien von SAPT(PBE0AC) jeweils zwischen den CCSD und CCSD(T) Referenzwerten liegen. Dieses mag ein Indiz dafür sein, daß trotz der bei Geometrie (b) durch die Korrektur des $E_{exch-disp}^{(2)}$ Termes vorgefundenen Verschlechterung des E_{int} -Wertes für SAPT(PBE0AC), das Näherungsverfahren für die gekoppelte Austausch-Dispersionsenergie prinzipiell eine gute Abschätzung ist.

Wie beim Wasser-Dimer (siehe letzter Abschnitt) sind die SAPT- (DEC-ALPHA 0.5 GHz) und die ab-initio Supermolekülrechnungen (Intel-Xeon 2.4 GHz) auf unterschiedlichen Arten von Prozessoren durchgeführt worden, was einen direkten Vergleich der benötigten Rechenzeiten für die jeweiligen Verfahren erschwert. Nichtsdestotrotz zeigen die CPU-Zeiten, daß hinsichtlich des Rechenaufwandes die KS-SAPT Methode den CCSD(T)-Supermolekülansatz hier deutlich schlägt: die Summe der Zeiten für die drei einzelnen Geometrien betrug 65.3 h für SAPT(PBE0AC) und 19.6 h für SAPT(HF), während die Summe der CPU-Zeiten der drei CCSD(T)-Supermolekülrechnungen 183.3 h betrug. Angesichts der Vergleiche bei Ne_2 und $(\text{H}_2\text{O})_2$ (siehe vorangegangene Abschnitte) zeigt sich damit, daß die Effizienz der KS-SAPT Methode umso mehr zum Tragen kommt, je größer das zu untersuchende Dimersystem ist.

Ferner ist zu bedenken, daß die CCSD(T)-Rechnungen mit dem hochoptimierten Molpro-Code [308, 28] durchgeführt wurden, während für den in dieser Arbeit entwickelten KS-SAPT-Code keine umfassende Optimierung durchgeführt wurde, da das Hauptaugenmerk auf der Entwicklung der Methodik und dem Nachweis ihrer Leistungsfähigkeit gelegt wurde. Mit den in Zukunft vorzunehmenden Optimierungen des KS-SAPT-Computerprogrammes lassen sich sicherlich noch dramatische Effizienzsteigerungen erzielen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Die Analyse von intermolekularen Wechselwirkungen mit quantenchemischen Verfahren ist unter zwei wesentlichen Gesichtspunkten zu betrachten: der Genauigkeit des Verfahrens, d.h. im besonderen der Erfassung der inter- und intramolekularen Korrelationseffekte, und dem Skalierungsverhalten der Methode mit der Molekülgröße, welches dafür verantwortlich ist, ob die Methode auch noch zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen großen Monomersystemen angewendet werden kann. Mit diesen beiden Aspekten, welche in gewisser Weise einander entgegenwirken, da die Berücksichtigung von Korrelationseffekten einen von der Methode abhängigen größeren rechnerischen Aufwand zur Folge hat, beschäftigt sich diese Arbeit. Dabei standen folgende Punkte bei der Entwicklung der Methode im Vordergrund:

- die Methode soll eine Unterteilung der Gesamtwechselwirkungsenergie eines Dimersystems in (physikalisch und quantenchemisch interpretierbare) Einzelbeiträge erlauben
- sie soll für kleine Dimersysteme (< 10 Atome) Wechselwirkungsenergien liefern, welche eine vernünftige Übereinstimmung mit Ergebnissen aus hoch korrelierten Verfahren haben
- zur Berechnung der einzelnen Wechselwirkungsbeiträge soll der Aufwand nicht wesentlich höher liegen als der einer MP2 Rechnung, d.h. sie sollten möglichst kein schlechteres Skalierungsverhalten haben als $\sim N^5$
- die Gesamtheit der ersten drei Punkte soll es möglich machen, auf verlässliche Art und Weise eine Bestimmung der Wechselwirkungsenergie und der für ihr Zustandekommen verantwortlichen Kräfte auch für größere Dimersysteme zu ermöglichen

Die natürlichste Methode, um eine Einteilung der Wechselwirkungsenergie in verschiedene Beiträge zu erhalten, ist die intermolekulare Störungstheorie, bei welcher die Behandlung der kurzreichweitigen Effekte auf vielfältige Art gelöst werden kann. Ein sehr einfaches und, wie Studien an einer Reihe von kleinen Dimersystemen gezeigt haben, sehr genaues Verfahren ist die Vielteilchen- Symmetrieadaptierte Störungstheorie (MB-SAPT), bei welcher die kurzreichweitigen intermolekularen Effekte durch eine symmetrisierte Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie

erfaßt werden und die intramolekularen Korrelationseffekte durch eine Møller-Plesset Störentwicklung in den intramolekularen Fluktuationspotentialen. Der zuletzt genannte Aspekt ist jedoch vor dem Hintergrund der obigen Liste der Anforderungen an die Methode aus den folgenden Gründen als problematisch zu betrachten: es hat sich erwiesen, daß die Møller-Plesset Methode in bestimmten Fällen, wo der Korrelationseffekt stark ist, eine schlechte Beschreibung der Moleküleigenschaften liefert, und es gibt Fälle wo sogar die Entwicklung in höhere Ordnungen divergentes Verhalten zeigt. Ferner muß man, um eine genaue (wenn nicht 'exakte') Beschreibung der intramolekularen Beiträge zu erhalten, in vielen Fällen mindestens intramolekulare Dreifachanregungen berücksichtigen, was einen großen rechnerischen Aufwand zur Folge hat. Vernachlässigt man diesen Punkt zunächst, so ist die offensichtliche Lösung des ersten Problems eine Beschreibung der intramolekularen Korrelation mit Coupled-Cluster Methoden, d.h. mit einer Aufsummierung bestimmter Klassen von Korrelationsdiagrammen bis ins Unendliche. Der einfachste und effizienteste Ansatz für dieses ist die Beschreibung der Monomere mit einer einzelnen Brueckner-Determinante, welche alle Einfachanregungseffekte des jeweiligen gewählten Cluster-Raumes erfaßt. Abgesehen von dem Aufwand für die Monomerrechnungen lassen sich damit die intermolekularen Beiträge in erster Ordnung mit dem gleichen Rechenaufwand erhalten wie bei einer entsprechenden unkorrelierten Rechnung mit Hartree-Fock Orbitalen. Es hat sich gezeigt, daß die mit diesem einfachen BO-Ansatz erhaltenen Wechselwirkungsenergien erster Ordnung eine gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Energien aus relaxierten MP2 und MP3 Dichtematrizen haben. Allerdings reicht unter bestimmten Bedingungen dieser Ansatz nicht aus, um eine hinreichend genaue Beschreibung der Monomerkorrelation zu erhalten, nämlich zum einen bei Dimersystemen, in denen das H_2 -Molekül involviert ist, und zum anderen in Fällen, wo höhere Anregungsterme, insbesondere Dreifachanregungen, eine Rolle spielen. In solchen Fällen ist in dieser Arbeit gezeigt worden, daß die Erweiterung des Brueckner-Coupled-Cluster Erwartungswertansatzes bis zur zweiten Ordnung eine äußerst akkurate Beschreibung von elektrischen Monomereigenschaften und Wechselwirkungsenergien erster Ordnung liefert.

Zu einer Weiterentwicklung des Brueckner-SAPT Verfahrens muß zur Berechnung der Beiträge in zweiter Ordnung, d.h. der Induktions- und Dispersionsbeiträge, und deren Austauschkorrekturen, die Antwort der Brueckner Coupled-Cluster Wellenfunktion auf das statische bzw. dynamisch sich ändernde Feld des anderen Monomeres berechnet werden, was zum einen sehr aufwendig ist und zum anderen theoretisch problematisch ist, was mit der nichtvariationellen Eigenschaft der BCCD-Wellenfunktion zusammenhängt. Ein weiteres Problem des Brueckner-Ansatzes sowie aller wellenfunktionsbasierten Ansätze ist das Skalierungsverhalten bezüglich sowohl der Molekülgröße als auch der atomaren Basissatzgröße. Beides muß in einer korrelierten ab-initio Rechnung berücksichtigt werden: die Wellenfunktion sollte möglichst viele Anregungen erfassen, aber dieses macht nur Sinn, wenn man sehr große Basissätze verwendet, um den energetisch wichtigen interelektronischen *Cusp*, also den Punkt, an dem sich je zwei Elektronen nahe kommen, gut beschreiben zu können. Tatsächlich hat man festgestellt, daß der letztere

Aspekt sogar wichtiger ist bei dem Bemühen, eine Balance zu schaffen zwischen verwendeter Methode und der Beschreibung der einzelnen Konfigurationen mit Gauss-Basissätzen.

Bei der Benutzung von Dichtefunktionalverfahren verschwindet diese Problematik, da die atomaren Basisfunktionen lediglich zur Beschreibung einer von 3 Koordinaten abhängenden Elektronendichte benötigt werden. Diese wiederum kann im Rahmen der Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie aus dem 'exakten' Austausch-Korrelationspotential 'exakt' berechnet werden. Darüber hinaus erlaubt die zeitabhängige Erweiterung der Kohn-Sham Theorie von Runge und Gross bei Kenntnis des 'exakten' *Response*-Kernels die genaue Berechnung von Antworten eines Moleküles auf ein statisches oder dynamisches äußeres Feld.

Bei dem in dieser Arbeit entwickelten und implementierten intermolekularen Kohn-Sham SAPT Verfahren werden die Beiträge erster Ordnung mit Kohn-Sham Monomerdichten bzw. Dichtematrizen und die Beiträge in zweiter Ordnung mit Hilfe von statischen und dynamischen Kohn-Sham *Response*funktionen beschrieben. Dabei gilt unter der Voraussetzung der oben genannten Punkte, d.h. bei Kenntnis des exakten Austausch-Korrelationspotentials (v_{xc}), sowie des exakten *Response*-Kernels (f_{xc}), daß die Polarisationssterme, d.h. Coulomb-, Induktion- und Dispersionswechselwirkung, exakt berechnet werden können. Wenngleich in der Praxis Näherungen für v_{xc} und f_{xc} gemacht werden müssen, haben die Untersuchungen in dieser Arbeit gezeigt, daß bei der Wahl eines asymptotisch korrigierten Modellpotentials in Kombination mit einem adiabatischen LDA Kernel ausgezeichnete Resultate für die genannten Wechselwirkungsbeiträge erhalten werden. Es zeigt sich damit, daß im Vergleich zu den 'ab-initio' SAPT-Verfahren ein wesentlich geringerer (theoretischer und praktischer) Aufwand notwendig ist, um die gleiche Genauigkeit zu erzielen. Während bei den ab-initio SAPT-Verfahren die exakten Polarisationsenergien nur über einen in der Praxis zumeist nicht durchführbaren FCI-Ansatz für die Wellenfunktion erhalten werden können, beschränkt sich das Problem in KS-SAPT auf die Suche nach einer möglichst guten Näherung für v_{xc} und f_{xc} , erstere eine Funktion, die von drei Koordinaten, letztere eine Funktion, die von vier Koordinaten abhängt. Nicht nur die Untersuchungen dieser Arbeit, sondern auch andere Untersuchungen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie haben gezeigt, daß zur Berechnung von *Response*größen zweiter Ordnung die Näherungen des *Response*-Kernels im Vergleich zu der Näherung für v_{xc} vernachlässigbar sind, so daß in der Praxis nahezu ausschließlich ein einfacher adiabatischer und lokaler Kernel verwendet wird. Dagegen hat sich herausgestellt, daß die Benutzung von unterschiedlichen gängigen Näherungen für v_{xc} zu stark voneinander abweichenden Resultate für die unterschiedlichen Wechselwirkungsbeiträge führte, und nur wenige der modernen Dichtefunktionale waren in der Lage, eine bessere Beschreibung der diversen Effekte zu liefern, als Hartree-Fock. Die Schwächen einiger Näherungen sind eindeutig auf die falsche Asymptotik des Potentials im langreichweitigen Bereich zurückzuführen gewesen, und so konnten deutliche Verbesserungen durch eine ausgewogene Verknüpfung eines asymptotisch exakten Potentials mit einer guten Näherung für das Verhalten im kurzreichweitigen Bereich mittels eines Hybrid-Funktional erzielt werden. Mit diesem Ansatz konnten nicht nur die Korrelationseffekte für die Einzelbeiträge

aus der Vielteilchen-SAPT Methode für eine Reihe von unterschiedlichen Testsystemen mit einer großen Güte wiedergegeben werden, sondern es hat sich auch gezeigt, daß die erhaltenen Gesamtwechselwirkungsenergien in vielen Fällen eine höhere Genauigkeit aufweisen, als die aus entsprechenden supermolekularen MP2 oder CCSD Rechnungen. Damit konnte gleichzeitig das Dispersionsenergie-Problem von supermolekularen (lokalen) KS-DFT Verfahren auf natürliche Weise gelöst werden.

Eine theoretische Schwäche weist die hier vorgestellte KS-SAPT Methode im Bezug auf die kurzreichweitigen Austauscheffekte auf, da zu deren Beschreibung Dichte- bzw. *Response*-dichtematrizen notwendig sind. Selbige können auch in einem exakten (zeitabhängigen) Kohn-Sham Verfahren nur näherungsweise ermittelt werden (den Bezug zum realen Vielteilchensystem liefert die Sham-Schlüter Gleichung). Und so liefern die Ergebnisse für die einzelnen Austauschenergiebeiträge aus dem KS-SAPT Verfahren numerische Anhaltspunkte dafür, wie gut diese Näherung ist. Es hat sich gezeigt, daß in den untersuchten Systemen (zumeist solche mit Monomerabständen in der Nähe des Minimums) die jeweiligen Austauschbeiträge aus korrelierten Vielteilchen-SAPT Rechnungen mit einer guten Genauigkeit wiedergegeben werden konnten, allerdings wiederum stark abhängig von dem verwendeten XC-Potential. Die Studie für das Helium-Dimer, in welcher zur Beschreibung der Monomere ein exaktes XC-Potential aus einer Hylleraas-CI-Dichte verwendet wurde, hat gezeigt, daß im Bereich des Minimums die 'Austauschnäherung' der KS-SAPT Methode gegenüber anderen Näherungen des Verfahrens, allen voran derjenigen im XC-Potential sowie der Abschätzung höherer intermolekularer Beiträge über eine supermolekulare Hartree-Fock Rechnung, vernachlässigbar gering ist.

Die Entwicklung der KS-SAPT Methode ist mit dieser Arbeit keineswegs abgeschlossen. Folgende Punkte auf dem Pfad der Weiterentwicklung wären zu nennen:

1. Theoretische Aspekte

- Die Implementierung einer gekoppelten Korrektur für die Austausch-Dispersionsenergie: Zwar ist dieser Beitrag bei den meisten der in dieser Arbeit untersuchten Systeme im Vergleich zu den anderen Beiträgen nur sehr klein, jedoch ist zu vermuten, daß die bei der Dispersionsenergie gefundenen starken *Response*-Effekte, d.h. die Differenzen aus gekoppelter und ungekoppelter Dispersionsenergie, bei dem $E_{exch-disp}^{(2)}$ Term zu einem ähnlichen Trend führt, so daß hier stark abweichende Ergebnisse zu erwarten sind.
- Die Berücksichtigung von höheren Potenzen in der intermolekularen Überlappung S bei den Austauschkorrekturen zweiter Ordnung: Dieses ist notwendig, wenn man auch noch Wechselwirkungen bei kürzeren intermolekularen Abständen beschreiben will. In Fällen, wie zumeist in dieser Arbeit untersucht, wo der Abstand der Monomere sich um das Minimum herum bewegt, ist die Vernachlässigung der höheren S -Potenzen eine sehr gute Näherung. Dieses zeigt sich zum einen an den geringen

Differenzen zwischen $E_{exch}^{(1)}(S^2)$ und $E_{exch}^{(1)}(\infty)$, welche für die untersuchten Systeme gefunden wurden, und zu anderen an den Daten für das Helium-Dimer, für welches explizite Werte für $E_{exch-ind}^{(2)}(\infty)$ und $E_{exch-disp}^{(2)}(\infty)$ aus der Literatur zugänglich waren.

- Eine 'korrelierte' Beschreibung der Beiträge dritter und höherer Ordnung im intermolekularen Potential: In der gegenwärtigen Implementierung ist die Abschätzung dieser Beiträge über eine supermolekulare Hartree-Fock Rechnung offensichtlich eine der schlechtesten Näherungen der Methode, wie die Ergebnisse für das Helium-Dimer gezeigt haben. Darüber hinaus kann dieser Beitrag in vielen Fällen einen signifikanten Anteil der Gesamtwechselwirkung liefern. Während eine direkte Implementierung der höheren Ordnungsterme sicherlich zu aufwendig ist, ist zu überlegen, ob man eine andere Störungstheorie mit stärkerer Symmetrieerzwingung wählt, so daß man in zweiter Ordnung bereits den größten Teil der Gesamtwechselwirkungsenergie erfassen kann.

2. Technische Aspekte

- Die Implementierung eines integraldirekten Algorithmus zur Berechnung der benötigten Integrale: Dieses ist unbedingt erforderlich, wenn man noch Rechnungen für größere Dimersysteme unter den derzeitigen Hardwarevoraussetzungen bewältigen will. Ein Beispiel: bei der Benutzung eines Gauss-Basissatzes mit 600 Funktionen benötigt man (mindestens) einen Speicherbedarf von $600 \cdot (600 + 1) \cdot (600^2 + 600 + 2)/10^9 \approx 130$ GB, was sich am Rand der derzeitig zu Verfügung stehenden Kapazitäten von Festplatten bewegt. Darüber hinaus können konventionelle Verfahren aufgrund der IO-Aufrufe ab einem bestimmten Grad länger dauern als integraldirekte Verfahren (was sicherlich von den entsprechenden Leistungsmerkmalen der Hardwarekomponenten abhängt).
- Eine Untersuchung der Basissatzabhängigkeit der einzelnen Terme: Es hat sich zwar im Falle des Neon-Dimers gezeigt, daß die Gesamtwechselwirkungsenergie für KS-SAPT in ähnlicher Weise konvergiert wie korrelierte MP2 oder CCSD(T)-Supermolekülrechnungen, allerdings ist dieses mehr auf das Anhäufen von diffuseren Gauss-Funktionen mit kleineren Drehimpulsquantenzahlen zurückzuführen, als auf das Hinzufügen von höheren Polarisationsfunktionen. Dieses zeigt sich zum Beispiel durch den Vergleich der Wechselwirkungsbeiträge für das Helium-Dimer in Basis1 und Basis2, letztere mit zusätzlichen p-, d-, f-, g- und h-Funktionen ausgestattet (siehe Tabelle 6.13 und 6.14). Selbst für die Dispersionsenergiebeiträge findet man hier in der Nähe des Minimums nur Abweichungen im Prozentbereich.
- Die beiden aufwendigsten Rechenschritte in dem gegenwärtigen KS-SAPT Programm sind die Lösung der *Responsegleichungen* für die Monomere, sowie der anschließen-

den Berechnung der Dispersionsenergie, beides Schritte, welche wie N^6 mit der Molekülgröße skalieren. Hierbei wäre es sicherlich hilfreich, mit Hilfe von *Prescreening*-Techniken bestimmte intramonomere Anregungen, die nur einen geringen Beitrag zur Dispersionsenergie liefern, auszuschließen. Darüber hinaus wäre es interessant zu untersuchen, inwieweit man mit Hilfe verschiedener Näherungen für die Lösung der *Responsegleichungen*, etwa mit der Tamm-Dancoff- oder der Epstein-Nesbet-Näherung, die Resultate aus den vollen *Responserechnungen* reproduzieren kann.

- Moderne, linear skalierende Quantenchemieverfahren benutzen RI- (*Resolution of the Identity*) bzw. *Density Fitting* Verfahren um vorkommende 4-Indexgrößen, allen voran die 2-Elektronenintegrale, mittels eines Hilfsbasissatzes durch eine 3-Indexgröße auszudrücken. Auf diese Weise läßt sich etwa das Skalierungsverhalten der MP2 Methode um ein bis zwei Potenzen in der Molekülgröße reduzieren, so daß auf diese Weise wesentlich größere Systeme untersucht werden können, als mit den konventionellen Verfahren. Eine Benutzung dieser Techniken im KS-SAPT Verfahren könnte damit eine weitere Reduzierung des Rechenaufwandes bewirken.
- Die KS-SAPT Methode eignet sich in besonderer Weise für eine Implementierung mit einem parallelen Algorithmus, indem etwa die für die beiden Monomere durchzuführenden *Responserechnungen* auf verschiedene Prozessoren verteilt werden.

Abschließend noch einige Worte: bei der Entwicklung der KS-SAPT Methode stand immer deren Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus anderen korrelierten (ab-initio) Verfahren im Vordergrund, allen voran denjenigen aus Vielteilchen-SAPT und supermolekularen CCSD(T)-Rechnungen. Jedoch hat es sich herausgestellt, daß selbst die CCSD(T)-Methode in manchen Fällen nicht in der Lage ist, bestimmte Merkmale experimenteller Vibrations-Rotations-Tunnel-Spektren von van-der-Waals Dimeren zu reproduzieren. Die Untersuchung solcher Fälle ist sicherlich eine der Herausforderungen für das KS-SAPT Verfahren. Da die Elektronenkorrelation in dieser Methode auf gänzlich andere Art und Weise beschrieben wird, als in einer supermolekularen Rechnung, ist nicht auszuschließen, daß das KS-SAPT Verfahren in der Beschreibung solcher Beispiele erfolgreicher ist.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Clausius. über die Art der Bewegung, die wir Wärme nennen. *Ann. Phys. Chem.*, 100:353, 1857.
- [2] J. D. van der Waals. *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistoftoestand*. PhD thesis, Leiden, 1873.
- [3] A. Heßelmann. Korrelationskorrekturen zur 1.Ordnung intermolekularer Störungstheorie, 1998. Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf.
- [4] F. E. Harris, H. J. Monkhorst, and D. L. Freeman. *Algebraic and Diagrammatic Methods in Many-Fermion Theory*. Oxford University Press, 1992.
- [5] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, 1996.
- [6] S. Huzinaga and C. Arnau. Virtual orbitals in Hartree-Fock theory III. *J. Chem. Phys.*, 54:1948, 1971.
- [7] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett. Fifth-order many-body perturbation theory and its relationship to various coupled-cluster approaches. *Adv. Quant. Chem.*, 18:281-344, 1986.
- [8] N. C. Handy, P. J. Knowles, and K. Somasundram. On the convergence of the Møller-Plesset perturbation series. *Theor. Chim. Acta*, 68:87-100, 1985.
- [9] A. Halkier, H. Larsen, J. Olsen, and P. Jørgensen. Divergent behavior of Møller-Plesset perturbation theory for molecular electric dipole and quadrupole moments. *J. Chem. Phys.*, 110:7127-7128, 1999.
- [10] H. Larsen, A. Halkier, J. Olsen, and P. Jørgensen. On the divergent behavior of Møller-Plesset perturbation theory for the molecular electric dipole moment. *J. Chem. Phys.*, 112:1107-1112, 2000.
- [11] M. L. Leininger, W. D. Allen, and H. F. Schaefer III. Is Møller-Plesset perturbation theory a convergent ab initio method? *J. Chem. Phys.*, 112:9213-9222, 2000.
- [12] T. Kato. On the convergence of the perturbation method, I, II. *Progr. Theor. Phys. Jpn.*, 4:514-523, 1949.
- [13] T. D. Crawford and H. F. Schaefer III. An introduction to coupled cluster theory for computational chemists. *Rev. Com. Chem.*, 14:33-136, 2000.
- [14] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.*, 76:1910-1918, 1982.
- [15] J. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett. Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree-Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients. *J. Chem. Phys.*, 98:8718-8733, 1993.
- [16] M. J. O. Deegan and P. J. Knowles. Perturbative corrections to account for triple excitations in closed and open shell coupled cluster theories. *Chem. Phys. Lett.*, 227:321-326, 1994.
- [17] H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, and J. Olsen. Excitation energies of BH, CH₂ and Ne in full configuration interaction and the hierarchy CCS, CC2, CCSD and CC3 of coupled cluster models. *Chem. Phys. Lett.*, 244:75-82, 1995.
- [18] O. Christiansen, H. Koch, and P. Jørgensen. The second-order approximate coupled-cluster singles and doubles model CC2. *Chem. Phys. Lett.*, 243:409-418, 1995.

- [19] I. Lindgren and S. Salomonson. Brueckner orbitals and density–functional theory. *Int. J. Quant. Chem.*, 90:294–308, 2002.
- [20] K. Hirao. *SCF – Theory and Appl. / Studies in phys. and theo. Chem. 70 – The SCF Orbital Theory – The Cluster Expansion of a Wavefunction Formalism.* –, 1990.
- [21] P.-O. Löwdin. Studies in perturbation theory. V. some aspects on the exact Self–Consistent–Field theory. *J. Math. Phys.*, 3:1171–1184, 1962.
- [22] D. H. Kobe. Maximum–overlap orbitals, an energy variational principle, and perturbation theory. *Phys. Rev. C*, 3:417–426, 1971.
- [23] L. Z. Stolarczyk and H. J. Monkhorst. Coupled–cluster method with optimized reference state. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 18:267–291, 1984.
- [24] R. K. Nesbet. Brueckners theory and the method of superposition of configurations. *Phys. Rev.*, 109:1632–1638, 1958.
- [25] R. A. Chiles and C. E. Dykstra. An electron pair operator approach to coupled cluster wave functions. applications to He₂, Be₂, and Mg₂ and comparison with CEPA methods. *J. Chem. Phys.*, 74:4544–4556, 1981.
- [26] N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, and G. W. Trucks. Size consistent Brueckner theory limited to double substitutions. *Chem. Phys. Lett.*, 164:185–192, 1989.
- [27] R. Kobayashi, R. D. Amos, and N. C. Handy. The analytic gradient of the perturbative triple excitations correction to the Brueckner doubles method. *Chem. Phys. Lett.*, 191:195–202, 1991.
- [28] C. Hampel, K. A. Peterson, and H.-J. Werner. A comparison of the efficiency and accuracy of the quadratic configuration interaction (QCISD), coupled cluster(CCSD), and Brueckner coupled cluster (BCCD) methods. *Chem. Phys. Lett.*, 190:1–12, 1992.
- [29] G. E. Scuseria. An alternative expression for the perturbative triples correction to Brueckner coupled–cluster doubles theory. *Chem. Phys. Lett.*, 226:251–256, 1994.
- [30] G. E. Scuseria. On the connections between Brueckner–Coupled– Cluster, Density–Dependent Hartree–Fock, and Density Functional Theory. *Int. J. of Quant. Chem.*, 55:165–171, 1995.
- [31] B. T. Pickup and O. Goscinski. Direct calculation of ionization energies i. Closed shells. *Mol. Phys.*, 26:1013–1035, 1973.
- [32] L. S. Cederbaum and W. Domcke. Theoretical aspects of ionization potentials and photoelectron spectroscopy: A Green’s function approach. *Adv. Chem. Phys.*, 36:205–344, 1977.
- [33] I. Lindgren. Accurate many–body calculations on the lowest ²S and ²P states of the lithium atom. *Phys. Rev. A*, 31:1273–1286, 1985.
- [34] L. Z. Stolarczyk and H. J. Monkhorst. Coupled–cluster method in Fock space. II. Brueckner–Hartree –Fock method. *Phys. Rev. A*, 32:743–747, 1985.
- [35] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogenous electron gas. *Phys. Rev. A*, 136:B864–B871, 1964.
- [36] R. G. Parr and W. Yang. *Density–Functional Theory of Atoms and Molecules.* Oxford University Press, 1989.
- [37] W. Kohn and L. J. Sham. Self–consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [38] E. Engel, J. A. Chevary, L. D. Macdonald, and S. H. Vosko. Asymptotic properties of the exchange energy density and the exchange potential of finite systems: relevance for generalized gradient approximations. *Z. Phys. D*, 23:7–14, 1992.
- [39] R. Neumann, R. H. Nobes, and N. C. Handy. Exchange functionals and potentials. *Mol. Phys.*, 87:1–36, 1996.
- [40] F. D. Sala and A. Görling. Efficient localized Hartree–Fock methods as effective exact–exchange Kohn–Sham methods for molecules. *J. Chem. Phys.*, 115:5718–5732, 2001.
- [41] F. D. Sala and A. Görling. The asymptotic region of the Kohn–Sham exchange potential in molecules. *J. Chem. Phys.*, 116:5374–5388, 2002.

- [42] F. D. Sala and A. Görling. Asymptotic behavior of the Kohn–Sham exchange potential. *Phys. Rev. Lett.*, 89(033003), 2002.
- [43] C.-O. Almbladh and U. von Barth. Exact results for the charge and spin densities, exchange–correlation potentials, and density–functional eigenvalues. *Phys. Rev. B*, 31:3231–3244, 1985.
- [44] V. Sahni. *Topics in Current Chemistry*, volume 182, chapter Quantum–Mechanical Interpretation of Density Functional Theory. Springer–Verlag, Berlin Heidelberg, 1996.
- [45] Z. Quian and V. Sahni. Analytical asymptotic structure of the Pauli, Coulomb, and correlation–kinetic components of the Kohn–Sham theory exchange–correlation potential in atoms. *Int. J. Quant. Chem.*, 70:671–680, 1998.
- [46] Z. Quian and V. Sahni. Analytical asymptotic structure of the correlation–kinetic component of the Kohn–Sham exchange–correlation potential in atoms. *Phys. Rev. A*, 57:4041–4044, 1998.
- [47] Z. Qian and V. Sahni. Analytical properties of the Kohn–Sham theory exchange and correlation energy and potential via quantal density functional theory. *Int. J. Quant. Chem.*, 80:555–566, 2000.
- [48] C. J. Umrigar and X. Gonze. Accurate exchange–correlation potentials and total–energy components for the helium isoelectronic series. *Phys. Rev. A*, 50:3827–3837, 1994.
- [49] P. K. Chattaraj, S. K. Ghosh, S. Liu, and R. G. Parr. Exchange–correlation potential and excited–state density functional theory. *Int. J. Quant. Chem.*, 60:535–543, 1996.
- [50] P. R.T. Schipper, O. V. Gritsenko, and E. J. Baerends. Kohn–Sham potentials corresponding to Slater and Gaussian basis set densities. *Theor. Chem. Acc.*, 98:16–24, 1997.
- [51] M. E. Mura, P. J. Knowles, and C. A. Reynolds. Accurate numerical determination of Kohn–Sham potentials from electronic densities: I. Two–electron systems. *J. Chem. Phys.*, 106:9659–9667, 1997.
- [52] S. Liu, R. G. Parr, and Á. Nagy. Cusp relations for local strongly decaying properties in electronic systems. *Phys. Rev. A*, 52:2645–2651, 1995.
- [53] G. Menconi, P. J. Wilson, and D. J. Tozer. Emphasizing the exchange–correlation potential in functional development. *J. Chem. Phys.*, 114:3958–3967, 2001.
- [54] P. W. Ayers and M. Levy. Sum rules for exchange and correlation potentials. *J. Chem. Phys.*, 115:4438–4443, 2001.
- [55] M. Levy and A. Görling. Bounds for the exchange and correlation potentials. *Phys. Rev. A*, 51:2851–2856, 1995.
- [56] R. van Leeuwen, O. V. Gritsenko, and E. J. Baerends. *Topics in Current Chemistry*, volume 180, chapter Analysis and Modelling of Atomic and Molecular Kohn–Sham Potential. Springer–Verlag, Berlin Heidelberg, 1996.
- [57] R. van Leeuwen and E. J. Baerends. Exchange–correlation potential with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 49:2421–2431, 1994.
- [58] W. H. Green Jr., D. J. Tozer, and N. C. Handy. Learnings from exchange–correlation potentials. *Chem. Phys. Lett.*, 290:465–472, 1998.
- [59] R. van Leeuwen, O. Gritsenko, and E. J. Baerends. Step structure in the atomic Kohn–Sham potential. *Z. Phys. D*, 33:229–238, 1995.
- [60] A. D. Becke. Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, 1988.
- [61] P. Jemmer and P. Knowles. Exchange energy in Kohn–Sham density–functional theory. *Phys. Rev. A*, 51:3571–3575, 1995.
- [62] M. Filatov and W. Thiel. Exchange–correlation density functional beyond the gradient approximation. *Phys. Rev. A*, 57:189–199, 1998.
- [63] R. Neumann and N. C. Handy. Higher–order gradient corrections for exchange–correlation functionals. *Chem. Phys. Lett.*, 266:16–22, 1997.

- [64] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and Jr. J. L. Balduz. Density functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1691, 1982.
- [65] D. J. Tozer and N. C. Handy. Improving virtual Kohn–Sham orbitals and eigenvalues: Application to excitation energies and static polarizabilities. *J. Chem. Phys.*, 109:10180–10189, 1998.
- [66] D. T. Tozer, N. C. Handy, and W. H. Green. Exchange–correlation functionals from ab initio electron densities. *Chem. Phys. Lett.*, 273:183–194, 1997.
- [67] A. Lembarki, F. Rogemond, and H. Chermette. Gradient–corrected exchange potential with the correct asymptotic behavior and the corresponding exchange–energy functional obtained from the virial theorem. *Phys. Rev. A*, 52:3704–3710, 1995.
- [68] M. Levy and J. P. Perdew. Hellmann–Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. *Phys. Rev. A*, 32:2010–2021, 1985.
- [69] S. J. A. van Gisbergen, V. P. Osinga, O. V. Gritsenko, R. van Leeuwen, J. G. Snijders, and E. J. Baerends. Improved density functional theory results for frequency–dependent polarizabilities, by the use of an exchange–correlation potential with correct asymptotic behavior. *J. Chem. Phys.*, 105:3142–3151, 1996.
- [70] O. V. Gritsenko, P. R. T. Schipper, and E. J. Baerends. Approximation of the exchange–correlation Kohn–Sham potential with a statistical average of different orbital model potentials. *Chem. Phys. Lett.*, 302:199–207, 1999.
- [71] M. J. Allen and D. J. Tozer. Kohn–Sham calculations using hybrid exchange–correlation functionals with asymptotically corrected potentials. *J. Chem. Phys.*, 113:5185–5192, 2000.
- [72] M. Grüning, O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, and E. J. Baerends. Shape corrections to exchange–correlation potentials by gradient regulated seamless connection of model potentials for inner and outer region. *J. Chem. Phys.*, 114:652–660, 2001.
- [73] O. V. Gritsenko, R. van Leeuwen, and E. J. Baerends. Direct approximation of the long– and short–range components of the exchange–correlation Kohn–Sham potential. *Int. J. Quant. Chem.*, 61:231–243, 1997.
- [74] P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, and E. J. Baerends. Molecular calculations of excitation energies and (hyper)polarizabilities with a statistical average of orbital model exchange–correlation potentials. *J. Chem. Phys.*, 112:1344–1352, 2000.
- [75] O. V. Gritsenko, P. R. T. Schipper, and E. J. Baerends. Ensuring proper short–range and asymptotic behaviour of the exchange–correlation Kohn–Sham potential by modeling with a statistical average of different orbital model potentials. *Int. J. Quant. Chem.*, 76:407–419, 2000.
- [76] D. W. Smaith, S. Jagannathan, and G. S. Handler. Density functional theory of atomic structure. I. exchange and correlation potentials for two–electron atoms. *Int. J. Quant. Chem. (Symp.)*, 13:103–110, 1979.
- [77] M. A. Buijse, E. J. Baerends, and J. G. Snijders. Analysis of correlation in terms of exact local potentials: Applications to two–electron systems. *Phys. Rev. A*, 40:4190–4202, 1989.
- [78] Kohn–Sham potentials and wave functions from electron densities. A. görling. *Phys. Rev. A*, 46:3753–3757, 1992.
- [79] Y. Wang and R. G. Parr. Constuction of exact Kohn–Sham orbitals from a given electron density. *Phys. Rev. A*, 47:R1591–R1593, 1993.
- [80] O. V. Gritsenko, R. van Leeuwen, and E. J. Baerends. Molecular exchange–correlation Kohn–Sham potential and energy density from ab initio first– and second–order density matrices: Examples for XH (X=Li, B, F). *J. Chem. Phys.*, 104:8535–8545, 1996.
- [81] O. V. Gritsenko, R. van Leeuwen, and E. J. Baerends. Molecular Kohn–Sham exchange–correlation potential from the correlated ab initio electron density. *Phys. Rev. A*, 52:1870–1874, 1995.
- [82] Q. Zhao, R. C. Morrison, and R. G. Parr. From electron densities to Kohn–Sham kinetic energies, orbital energies, exchange–correlation potentials, and exchange–correlation energies. *Phys. Rev. A*, 50:2138–2142, 1994.
- [83] R. C. Morrison and Q. Zhao. Solution to the Kohn–Sham equations using reference densities from accurate, correlated wave functions for the neutral atoms helium through argon. *Phys. Rev. A*, 51:1980–1984, 1995.

- [84] D. J. Tozer, V. E. Ingamells, and N. C. Handy. Exchange–correlation potentials. *J. Chem. Phys.*, 105:9200–9213, 1996.
- [85] G. Menconi, D. J. Tozer, and S. Liu. Atomic and molecular exchange–correlation charges in Kohn–Sham theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:3739–3742, 2000.
- [86] D. J. Tozer, K. Somasundram, and N. C. Handy. On the accuracy of molecular exchange–correlation potentials computed from electron densities. *Chem. Phys. Lett.*, 265:614–620, 1997.
- [87] O. Gritsenko, R. van Leeuwen, and E. J. Baerends. Structure of the optimized effective Kohn–Sham exchange potential and its gradient approximations. *Int. J. Quant. Chem.*, 57:17–33, 1996.
- [88] C. Filippi, C. J. Umrigar, and X. Gonze. Separation of the exchange–correlation potential into exchange plus correlation: An optimized effective potential approach. *Phys. Rev. A*, 54:4810–4814, 1996.
- [89] M. S. Miao. A direct derivation of the optimized effective potential using orbital perturbation theory. *Phil. Mag. B*, 80:409–419, 2000.
- [90] S. Hamel, M. E. Casida, and D. R. Salahub. Exchange–only optimized effective potential for molecules from resolution–of–the–identity techniques: Comparison with the local density approximation, with and without asymptotic correction. *J. Chem. Phys.*, 116:8276–8291, 2002.
- [91] A. Görling and M. Levy. Exact Kohn–Sham scheme based on perturbation theory. *Phys. Rev. A*, 50:196–204, 1994.
- [92] J. B. Krieger, Y. Li, and G. J. Iafrate. Construction and application of an accurate local spin–polarized Kohn–Sham potential with integer discontinuity: Exchange–only theory. *Phys. Rev. A*, 45:101–126, 1992.
- [93] F. R. Manby and P. J. Knowles. A perturbation theory using a local potential from Hartree–Fock orbitals. *Chem. Phys. Lett.*, 296:1–7, 1998. Erratum: CPL 304 (1999) 126.
- [94] D. P. Chong, O. V. Gritsenko, and E. J. Baerends. Interpretation of the Kohn–Sham orbital energies as approximate vertical ionization potentials. *J. Chem. Phys.*, 116:1760–1772, 2002.
- [95] C. M. van Heusden, R. Kobayashi, R. D. Amos, and N. C. Handy. Electron densities from the Brueckner doubles method. *Theoret. Chim. Acta*, 86:25–39, 1993.
- [96] A. Heßelmann and G. Jansen. Molecular properties from coupled–cluster Brueckner orbitals. *Chem. Phys. Lett.*, 315:248–256, 1999.
- [97] J. F. Stanton, J. Gauss, and R. J. Bartlett. On the choice of orbitals for symmetry breaking problems with application to NO_3 . *J. Chem. Phys.*, 97:5554–5559, 1992.
- [98] C. E. Sherrill, A. I. Krylov, E. F. C. Byrd, and M. Head-Gordon. Energies and analytic gradients for a coupled–cluster doubles model using variational Brueckner orbitals: Application to symmetry breaking in O_4^+ . *J. Chem. Phys.*, 109:4171–4181, 1998.
- [99] C. D. Sherrill, M. S. Lee, and M. Head-Gordon. On the performance of density functional theory for symmetry–breaking problems. *Chem. Phys. Lett.*, 302:425–430, 1999.
- [100] E. J. Baerends and O. V. Gritsenko. A quantum chemical view of density functional theory. *J. Phys. Chem. A*, 101:5383–5403, 1997.
- [101] R. K. Nesbet. Alternative density functional theory for atoms and molecules. *J. Phys. B*, 29:L173–L179, 1996.
- [102] R. K. Nesbet. Reference–state density functional theory. *J. Phys. Chem.*, 100:6104–6106, 1996.
- [103] P. O. Löwdin. Quantum theory of many–particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin–orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Phys. Rev.*, 97:1474–1489, 1955.
- [104] W. Kutzelnigg and V.H.S. Smith. The independent–particle model for many–electron systems. I. Comparison of different independent particle model approximations. *Quantum Chemistry Group, Uppsala*, Preprint No. 130, 1964.
- [105] I. Lindgren, J. Lindgren, and A.-M. Mårtensson. Many–body calculations of the hyperfine interaction of some excited states of alkali atoms, using approximate Brueckner or natural orbitals. *Z. Phys. A*, 279:113–125, 1976.

- [106] S. Larsson and Jr. V. H. Smith. Analysis of the 2S ground state of lithium in terms of natural and best overlap (Brueckner) spin orbitals with implications for the fermi contact term. *Phys. Rev.*, 178:137–152, 1969.
- [107] C. E. Dykstra. An examination of the Brueckner condition for the selection of molecular orbitals in correlated wavefunctions. *Chem. Phys. Lett.*, 45:466–469, 1977.
- [108] W. Kutzelnigg and Jr. V. H. Smith. On different criteria for the best independent–particle model approximation. *J. Chem. Phys.*, 41:896–897, 1964.
- [109] W. Brenig. Zweiteilchennäherungen des mehrkorperproblems .1. *Nucl. Phys.*, 4:363, 1957.
- [110] R. K. Nesbet. Nonperturbative theory of exchange and correlation in one–electron quasiparticle states. *Phys. Rev. B*, 34:1526–1538, 1986.
- [111] D. Mukherjee and W. Kutzelnigg. Irreducible Brillouin conditions and contracted Schrödinger equations for n–electron systems. I. The equations satisfied by the density cumulants. *J. Chem. Phys.*, 114:2047–2061, 2001.
- [112] O. W. Day, D. W. Smith, and C. Garrod. A generalization of the Hartree–Fock one–particle potential. *Int. J. Quant. Chem.*, 8:501–509, 1974.
- [113] D. W. Smith and O. W. Day. Extension of Koopmans’ theorem. I. derivation. *J. Chem. Phys.*, 62:113–114, 1975.
- [114] M. M. Morrell, R. G. Parr, and M. Levy. Calculation of ionization potentials from density matrices and natural functions, and the long–range behavior of natural orbitals and electron density. *J. Chem. Phys.*, 62:549–554, 1975.
- [115] Jr. O. W. Day. The extended Koopmans’ theorem Fock operator and the generalized overlap amplitude one–electron operator. *Int. J. Quant. Chem.*, 57:391–399, 1996.
- [116] M. Nooijen. Possibilities for a density matrix theory. *J. Chem. Phys.*, 111:8356–8365, 1999.
- [117] B. T. Pickup and J. G. Snijders. On the exactness of extended Koopmans’ eigenvalues. *Chem. Phys. Lett.*, 153:69–75, 1988.
- [118] J. Cioslowski, P. Psikorz, and G. Liu. Ionization potentials and electron affinities from the extended Koopmans’ theorem applied to energy–derivative density matrices: The EKTMPn and EKTQCISD methods. *J. Chem. Phys.*, 107:6804–6811, 1997.
- [119] J. Olsen and D. Sundholm. On perturbation expansions of the extended Koopmans’ theorem. *Chem. Phys. Lett.*, 288:282–288, 1998.
- [120] K. Pernal and J. Cioslowski. On the validity of the extended Koopmans’ theorem. *J. Chem. Phys.*, 114:4359–4361, 2001.
- [121] E. Andersen and J. Simons. An analysis of the natural orbital theory of ionization potentials. *J. Chem. Phys.*, 66:1067–1069, 1977.
- [122] R. C. Morrison, Z. Zhou, and R. G. Parr. The question of the completeness of the natural orbitals with nonzero occupation numbers for atoms and molecules. *Theor. Chim. Acta*, 86:3–11, 1993.
- [123] J. D. Doll and W. P. Reinhardt. Many–body Green’s functions for finite, nonuniform systems, Applications to closed shell atoms. *J. Chem. Phys.*, 57:1169–1184, 1972.
- [124] L. S. Cederbaum. Direct calculation of ionization potentials of closed–shell atoms and molecules. *Theoret. Chim. Acta*, 31:239–260, 1973.
- [125] Y. Öhrn and G. Born. Molecular electron propagator theory and calculations. *Adv. Quant. Chem.*, 13:1–88, 1981.
- [126] W. von Niessen, J. Schirmer, and L. S. Cederbaum. Computational methods for the one–particle Green’s function. *Comp. Phys. Rep.*, 1:57–125, 1984.
- [127] D. Van Neck, K. Peirs, and M. Waroquier. Self–consistent solution of Dyson’s equation up to second order for atomic systems. *J. Chem. Phys.*, 115:15–25, 2001.
- [128] J. V. Ortiz. Toward an exact one–electron picture of chemical bonding. *Adv. Quant. Chem.*, 53:33–52, 1999.

- [129] A. J. Layzer. Properties of the one-particle Green's function for nonuniform many-fermion systems. *Phys. Rev.*, 129:897–907, 1963.
- [130] O. Goscinski and P. Lindner. Natural spin-orbitals and generalized overlap amplitudes. *J. Math. Phys.*, 11:1313–1317, 1970.
- [131] S. S. Liaw. Energy levels and transition amplitudes for alkali-metal atoms in the brueckner approximation. *Phys. Rev. A*, 48:3555–3560, 1993.
- [132] S. S. Liaw. The Brueckner approximation and its perturbative corrections for many-electron systems. *Chin. J. Phys.*, 32:835–845, 1994.
- [133] V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, P. G. Silvestrov, and O. P. Sushkov. Relativistic many-body calculations in atoms and parity violation in caesium. *J. Phys. B*, 18:597–613, 1985.
- [134] V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, P. G. Silvestrov, and O. P. Sushkov. Correlation potential method for the calculation of energy levels, hyperfine structure and E1 transition amplitudes in atoms with one unpaired electron. *J. Phys. B*, 20:1399–1412, 1987.
- [135] V. A. Dzuba and G. F. Gribakin. Correlation-potential method for negative ions and electron scattering. *Phys. Rev. A*, 49:2483–2492, 1994.
- [136] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross. *Density Functional Theory*. Springer, 1990.
- [137] M. E. Casida. Generalization of the optimized-effective-potential model to include electron correlation: A variational derivation of the Sham-Schlüter equation for the exact exchange-correlation potential. *Phys. Rev. A*, 51:2005–2013, 1995.
- [138] J. D. Talman and W. F. Shadwick. Optimized effective atomic central potential. *Phys. Rev. A*, 14:36–40, 1976.
- [139] L. J. Sham and M. Schlüter. Density-functional theory of the energy gap. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1888–1891, 1983.
- [140] L. J. Sham and M. Schlüter. Density-functional theory of the band gap. *Phys. Rev. B*, 32:3883–3889, 1985.
- [141] L. J. Sham. Exchange and correlation in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 32:3876–3882, 1985.
- [142] P. Duffy, D. P. Chong, M. E. Casida, and D. R. Salahub. Assessment of Kohn-Sham density-functional orbitals as approximate Dyson orbitals for the calculation of electron-momentum-spectroscopy scattering cross sections. *Phys. Rev. A*, 50:4707–4728, 1994.
- [143] A. Stone. *Theory of intermolecular forces*. Clarendon Press – Oxford, 1996.
- [144] A. D. Buckingham. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. *Adv. Chem. Phys.*, 12:107–142, 1967.
- [145] J. Gauss. Molecular properties. In J. Grotendorst, editor, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, volume 3 of *NIC*, pages 541–592. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000.
- [146] R. McWeeny. *Method of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, 1978.
- [147] R. McWeeny. *Methods in Computational Molecular Physics*, chapter Molecular properties. Plenum Press, New York, 1992.
- [148] J. Čížek. On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules. *Adv. Chem. Phys.*, 14:35–89, 1969.
- [149] H. J. Monkhorst. Calculation of properties with the coupled-cluster method. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 11:421–432, 1977.
- [150] S. Pal. A variational method to calculate static electronic properties. *Theoret. Chim. Acta*, 66:151–159, 1984.
- [151] K. B. Ghose and S. Pal. Bivariational coupled-cluster method: equations for first-order property. *Phys. Rev. A*, 36:1539–1543, 1987.
- [152] R. J. Bartlett and J. Noga. The expectation value coupled-cluster method and analytical energy derivatives. *Chem. Phys. Lett.*, 150:29–36, 1988.

- [153] J. Noga and M. Urban. On expectation value calculations of one-electron properties using the coupled-cluster wave functions. *Theoret. Chim. Acta*, 73:291–306, 1988.
- [154] R. J. Bartlett, S. A. Kucharski, and J. Noga. Alternative coupled-cluster ansätze II. the unitary coupled-cluster method. *Chem. Phys. Lett.*, 155:133–144, 1989.
- [155] M. Urban, G. H. F. Diercksen, A. J. Sadlej, and J. Noga. Direct evaluation of one-electron properties in coupled cluster methods. *Theor. Chim. Acta*, 77:29–37, 1990.
- [156] B. Jeziorski and R. Moszynski. Explicitly connected expansion for the average value of an observable in the coupled-cluster theory. *Int. J. Quant. Chem.*, 48:161–183, 1993.
- [157] M. Medved, M. Urban, and J. Noga. CCSD(T) expectation value calculations of first-order properties. *Theor. Chem. Acc.*, 98:75–84, 1997.
- [158] J. Oddershede, P. Jørgensen, and D. L. Yeager. Polarization propagator methods in atomic and molecular calculations. *Comp. Phys. Rep.*, 2:33–92, 1984.
- [159] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chem. Phys. Lett.*, 256:454–464, 1996.
- [160] M. Jaszunski and R. McWeeny. Time-dependent Hartree-Fock calculations of dispersion energy. *Mol. Phys.*, 55:1275–1286, 1985.
- [161] J. Gerratt and I. M. Mills. Force constants and dipole-moment derivatives of molecules from perturbed Hartree-Fock calculations. I. *J. Chem. Phys.*, 49:1719–1739, 1968.
- [162] H. Sekino and R. J. Bartlett. Frequency dependent nonlinear optical properties of molecules. *J. Chem. Phys.*, 85:976–989, 1986.
- [163] S. P. Karna and M. Dupuis. Frequency dependent nonlinear optical properties of molecules: Formulation and implementation in the HONDO program. *J. Comp. Chem.*, 12:487–504, 1991.
- [164] S. M. Cybulski. Analysis of dispersion interaction. *J. Chem. Phys.*, 96:8225–8235, 1992.
- [165] S. Hirata and M. Head-Gordon. Time-dependent density functional theory within the Tamm-Dancoff approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 314:291–299, 1999.
- [166] E. K. U. Gross and W. Kohn. Time-dependent density-functional theory. *Adv. Quant. Chem.*, 21:255–291, 1990.
- [167] K. Burke and E. K.U. Gross. A guided tour of time-dependent density functional theory. In D. Joubert, editor, *Density Functionals: Theory and Applications*, pages 116–146. Springer, Berlin, 1998.
- [168] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, and M. Petersilka. *Topics in Current Chemistry*, volume 181, chapter Density Functional Theory of Time-Dependent Phenomena. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1996.
- [169] M. E. Casida. *Recent Advances in Computational Chemistry, Vol. 1 – Recent Advances in Density Functional Methods (PART I)*, chapter 5: Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules. World Scientific, Singapore, 1995.
- [170] M. E. Casida. *Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 4 – Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, chapter Time-Dependent Density Functional Response Theory of Molecular Systems: Theory, Computational Methods, and Functionals. Elsevier Science, Amsterdam, 1996.
- [171] E. Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependet systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, 1984.
- [172] E. K. U. Gross, C. A. Ullrich, and U. J. Gossmann. *Density Functional Theory*, volume 337, chapter Density functional theory of time-dependent systems, pages 149–171. NATO ASI Ser. B, Plenum Press, New York, 1995.
- [173] S. J. A. van Gisbergen, F. Kootstra, P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, J. G. Snijders, and E. J. Baerends. Density-functional-theory response-property calculations with accurate exchange-correlation potentials. *Phys. Rev. A*, 57:2556–2571, 1998.

- [174] M. Petersilka, U. J. Grossmann, and E. K. U. Gross. Excitation energies from time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1212–1215, 1996.
- [175] K. Burke, M. Petersilka, and E. K. U. Gross. *Recent Advances in Density Functional Methods*, volume III, chapter A hybrid functional for the exchange–correlation kernel in time-dependent density functional theory. World Scientific Press, 2000.
- [176] M. Petersilka, E. K. U. Gross, and K. Burke. Excitation energies from time-dependent density functional theory using exact and approximate potentials. *Int. J. Quant. Chem.*, 80:534–554, 2000.
- [177] S. M. Colwell, N. C. Handy, and A. M. Lee. Determination of frequency-dependent polarizabilities using current density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 53:1316–1322, 1996.
- [178] A. G. Ioannou, S. M. Colwell, and R. D. Amos. The calculation of frequency-dependent polarizabilities using current density functional theory. *Chem. Phys. Lett.*, 278:278–284, 1997.
- [179] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chem. Phys. Lett.*, 256:454–464, 1996.
- [180] M. Jaszuński and R. McWeeny. Calculations of frequency-dependent properties by multiconfiguration time-dependent Hartree–Fock theory. *Mol. Phys.*, 46:863–873, 1982.
- [181] J. Olsen and P. Jørgensen. Linear and nonlinear response functions for an exact state and for an MCSCF state. *J. Chem. Phys.*, 82:3235–3264, 1985.
- [182] C. Hättig. *Entwicklung, Implementierung und Anwendung einer Korrelationsmethode für frequenzabhängige Polarisierbarkeiten*. PhD thesis, Universität Bonn, 1995.
- [183] R. Kobayashi, H. Koch, and P. Jørgensen. Calculation of frequency-dependent polarizabilities using coupled-cluster response theory. *Chem. Phys. Lett.*, 219:30, 1994.
- [184] T. B. Pedersen, H. Koch, and C. Hättig. Gauge invariant coupled cluster response theory. *J. Chem. Phys.*, 110:8318–8327, 1999.
- [185] C. Hättig and P. Jørgensen. Coupled cluster calculations of the frequency-dependent second hyperpolarizabilities of Ne, Ar, N₂, and CH₄. *J. Chem. Phys.*, 109:2762–2778, 1998.
- [186] O. Christiansen, P. Jørgensen, and C. Hättig. Response functions from Fourier component variational perturbation theory applied to a time-averaged quasienergy. *Int. J. Quant. Chem.*, 68:1–52, 1998.
- [187] H. Koch, R. Kobayashi, and P. Jørgensen. Brueckner coupled cluster response functions. *Int. J. Quant. Chem.*, 49:835–848, 1994.
- [188] F. Aiga, K. Sasagane, and R. Itoh. Frequency-dependent hyperpolarizabilities in the brueckner coupled-cluster theory. *Int. J. Quant. Chem.*, 51:87–97, 1994.
- [189] W. Kutzelnigg. Stationary perturbation theory. II. Electron correlation and correlation effects on properties. *Theor. Chim. Acta*, 86:41, 1993.
- [190] W. Koch and M. C. Holthausen. *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. Wiley VCH, 2 edition, 2001.
- [191] E. K. U. Gross. Basics of time-dependent DFT and applications. In *Density Functional–Theory, time independent and time dependent*, 2002. Arbeitstagung für Theoretische Chemie in Mariapfarr.
- [192] A. Görling. Exact exchange–correlation kernel for dynamic response properties and excitation energies in density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 57:3433–3436, 1998.
- [193] G. Vignale, C. A. Ullrich, and S. Conti. Time-dependent density functional theory beyond the adiabatic local density approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 79:4878–4882, 1997.
- [194] A. J. Thakkar. Intermolecular interactions. In J. Moore and N. Spencer, editors, *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, volume I, chapter 5, pages 161–186. Institute of Physics Pub., 2001.

- [195] G. Chalasinski and M. M. Szczesniak. State of the art and challenges of the ab initio theory of intermolecular interactions. *Chem. Rev.*, 100:4227–4252, 2000.
- [196] S. F. Boys and F. Bernadi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, 19:553–566, 1970.
- [197] T. van Mourik, A. K. Wilson, and Jr. T. H. Dunning. Benchmark calculations with correlated molecular wavefunctions. XIII. Potential energy curves for He₂, Ne₂ and Ar₂ using correlation consistent basis sets through augmented sextuple zeta. *Mol. Phys.*, 96:529–547, 1999.
- [198] M. Rode, J. Sadlej, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird. The importance of high-order correlation effects for the CO–CO interaction potential. *Chem. Phys. Lett.*, 314:326–332, 1999.
- [199] D. E. Woon. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. V. The determination of accurate ab initio intermolecular potentials for He₂, Ne₂, and Ar₂. *J. Chem. Phys.*, 100:2838–2850, 1994.
- [200] A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jørgensen, and P. R. Taylor. Basis set convergence of the interaction energy of hydrogen-bonded complexes. *J. Chem. Phys.*, 111:9157–9167, 1999.
- [201] M. Meuwly and J. M. Hutson. Morphing ab initio potentials: A systematic study of Ne–HF. *J. Chem. Phys.*, 110:8338–8347, 1999.
- [202] G. C. Groenenboom, P. E. S. Wormer, A. van der Avoird, E. M. Mas, R. Bukowski, and K. Szalewicz. Water pair potential of near spectroscopic accuracy. II. vibration–rotation–tunneling levels of water dimer. *J. Chem. Phys.*, 113:6702–6715, 2000.
- [203] G. E. Scuseria and P. Y. Ayala. Linear scaling coupled cluster and perturbation theories in the atomic orbital basis. *J. Chem. Phys.*, 111:8330–8343, 1999.
- [204] P. Y. Ayala and G. E. Scuseria. Linear scaling second-order Møller–Plesset theory in the atomic orbital basis for large molecular systems. *J. Chem. Phys.*, 110:3660–3671, 1999.
- [205] J. W. Boughton and P. Pulay. Comparison of the Boys and Pipek–Mezey localizations in the local correlation approach and automatic virtual basis selection. *J. Comp. Chem.*, 14:736–740, 1993.
- [206] C. Hampel and H.-J. Werner. Local treatment of electron correlation in coupled cluster theory. *J. Chem. Phys.*, 104:6286–6297, 1996.
- [207] M. Schütz, G. Rauhut, and H.-J. Werner. Local treatment of electron correlation in molecular clusters: Structures and stabilities of (H₂O)_n, n=2–4. *J. Phys. Chem. A*, 102:5997–6003, 1998.
- [208] N. Runeberg, M. Schütz, and H.-J. Werner. The aurophilic attraction as interpreted by local correlation methods. *J. Chem. Phys.*, 110:7210–7215, 1999.
- [209] M. Schütz and H.-J. Werner. Local perturbative triples correction (T) with linear cost scaling. *Chem. Phys. Lett.*, 318:370–378, 2000.
- [210] P. J. Knowles, M. Schütz, and H. J. Werner. Ab initio methods for electron correlation in molecules. In J. Grotendorst, editor, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, volume 3 of *NIC*, pages 97–179. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000.
- [211] M. Schütz and R. Lindh. An integral direct, distributed-data, parallel MP2 algorithm. *Theor. Chim. Acta*, 95:13–34, 1997.
- [212] T. A. Wesolowski, P.-Y. Morgantini, and J. Weber. Intermolecular interaction energies from the total energy bifunctional: A case study of carbazole complexes. *J. Chem. Phys.*, 116:6411–6421, 2002.
- [213] T. van Mourik and R. J. Gdanitz. A critical note on density functional theory studies on rare-gas dimers. *J. Chem. Phys.*, 116:9620–9623, 2002.
- [214] J. M. Pérez-Jordá and A. D. Becke. A density-functional study of van der Waals forces: rare gas diatomics. *Chem. Phys. Lett.*, 233:134–137, 1995.
- [215] D. C. Patton and M. R. Pederson. A theoretical study of rare-gas diatomic molecules with the generalized-gradient approximation to density functional theory. *Int. J. Quant. Chem.*, 69:619–627, 1998.

- [216] S. Tsuzuki and H. P. Lüthi. Interaction energies of van der Waals and hydrogen bonded systems calculated using density functional theory: Assessing the PW91 model. *J. Chem. Phys.*, 114:3949–3957, 2001.
- [217] A. Milet, T. Korona, R. Moszynski, and E. Kochanski. Anisotropic intermolecular interactions in van der waals and hydrogen-bonded complexes: What can we get from density functional calculations? *J. Chem. Phys.*, 111:7727–7735, 1999.
- [218] B. I. Lundqvist, Y. Andersson, H. Shao, S. Chan, and D. C. Langreth. Density functional theory including van der Waals forces. *Int. J. Quant. Chem.*, 56:247–255, 1995.
- [219] M. Lein, J. F. Dobson, and E. K. U. Gross. Toward the description of van der Waals interactions within density functional theory. *J. Comp. Chem.*, 20:12–22, 1999.
- [220] E. Engel and R. M. Dreizler. From explicit to implicit density functionals. *J. Comp. Chem.*, 20:31–50, 1999.
- [221] X. Wu, M. C. Vargas, S. Nayak, V. Lotrich, and G. Scoles. Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems. *J. Chem. Phys.*, 115:8748–8757, 2001.
- [222] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, and E. Kaxiras. Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment. *J. Chem. Phys.*, 114:5149–5155, 2001.
- [223] Q. Wu and W. Yang. Empirical correction to density functional theory for van der Waals interactions. *J. Chem. Phys.*, 116:515–524, 2002.
- [224] B. Jeziorski and W. Kolos. On symmetry forcing in the perturbation theory of weak intermolecular interactions. *Int. J. Quant. Chem.*, 12:91–117, 1977.
- [225] B. Jeziorski, K. Szalewicz, and G. Chalasinski. Symmetry forcing and convergence properties of perturbation expansions for molecular interaction energies. *Int. J. Quant. Chem.*, 14:271–287, 1978.
- [226] B. Jeziorski and W. Kolos. Perturbation approach to the study of weak intermolecular interactions. *Mol. Interact.*, 3:1–46, 1982.
- [227] W. Kutzelnigg. The primitive wave function in the theory of intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 73:343, 1980.
- [228] V. Laurinc, V. Lukesš, and S. Biskupič. Perturbation calculation of the interaction energy using orthogonalized orbitals. *Theor. Chem. Acc.*, 99:53–59, 1998.
- [229] J. N. Murrell and G. Shaw. Intermolecular forces in region of small orbital overlap. *J. Chem. Phys.*, 46:1768, 1967.
- [230] J. I. Musher and A. T. Amos. Theory of weak atomic and molecular interactions. *Phys. Rev.*, 164:31–43, 1967.
- [231] R. Eisenschitz and F. London. über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den Homöopolaren Bindungskräften. *Z. Phys.*, 60:491–527, 1930.
- [232] J. O. Hirschfelder. Perturbation theory for exchange forces, II. *Chem. Phys. Lett.*, 1:363–368, 1967.
- [233] A. van der Avoird. Perturbation theory for intermolecular interactions in wave-operator formalism. *J. Chem. Phys.*, 47:3649, 1967.
- [234] J. O. Hirschfelder and R. Silbey. New type of molecular perturbation treatment. *J. Chem. Phys.*, 45:2188, 1966.
- [235] W. H. Adams. On the limits of validity of the symmetrized Rayleigh–Schrödinger perturbation theory. *Int. J. Quant. Chem.*, 60:273–285, 1996.
- [236] J. D. Morgan III and B. Simon. Behavior of molecular-potential energy curves for large nuclear separations. *Int. J. Quant. Chem.*, 17:1143–1166, 1980.
- [237] K. Patkowski, T. Korona, and B. Jeziorski. Convergence behaviour of the symmetry-adapted perturbation theory for states submerged in Pauli forbidden continuum. *J. Chem. Phys.*, 115:1137–1152, 2001.
- [238] A. T. Amos and J. I. Musher. Intermolecular forces using spatial eigenfunctions. *Chem. Phys. Lett.*, 3:721–725, 1969.

- [239] W. H. Adams. The polarization approximation and the Amos–Musher intermolecular perturbation theories compared to infinite order at finite separations. *Chem. Phys. Lett.*, 229:472–480, 1994.
- [240] K. Patkowski, B. Jeziorski, T. Korona, and K. Szalewicz. Symmetry–forcing procedure and convergence behavior of perturbation expansions for molecular interaction energies. *J. Chem. Phys.*, 117:5124–5134, 2002.
- [241] W. H. Adams. Two new symmetry–adapted perturbation theories for the calculation of intermolecular interaction energies. *Theor. Chem. Acc.*, 108:225–231, 2002.
- [242] K. Patkowski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. Symmetry–adapted perturbation theory with regularized Coulomb potential. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 547:293–307, 2001.
- [243] S. Rybak, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. Many–body symmetry–adapted perturbation theory of intermolecular interactions. H₂O and HF dimers. *J. Chem. Phys.*, 95:6576–6601, 1991.
- [244] R. Moszynski, B. Jeziorski, A. Ratkiewicz, and S. Rybak. Many–body perturbation theory of electrostatic interactions between molecules: Comparison with full configuration interaction for four–electron dimers. *J. Chem. Phys.*, 99:8856–8869, 1993.
- [245] R. Moszynski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. Møller–Plesset expansion of the dispersion energy in the ring approximation. *Int. J. of Quant. Chem.*, 45:409–431, 1993.
- [246] R. Moszynski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. Many–body theory of exchange effects in intermolecular interactions. Second–quantization approach and comparison with full configuration interaction results. *J. Chem. Phys.*, 100:1312–1325, 1994.
- [247] R. Moszynski, S. M. Cybulski, and G. Chalasinski. Many–body theory of intermolecular induction interactions. *J. Chem. Phys.*, 100:4998–5010, 1994.
- [248] B. Jeziorski, R. Moszynski, A. Ratkiewicz, S. Rybak, K. Szalewicz, and H. L. Williams. *SAPT: a program for many–body symmetry–adapted perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies*, 1993. ,in E. Clementi, ed., ‘Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC94’, Vol. B, STEF, Cagliari, p.79.
- [249] V. Magnasco and R. McWeeny. *Theoretical Models of Chemical Bonding*, volume Part 4, chapter Weak interactions Between Molecules and Their Physical Interpretation, pages 133–169. Springer, Berlin, 1991.
- [250] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz. Perturbation approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes. *Chem. Rev.*, 94:1887–1930, 1994.
- [251] R. J. Wheatley. First–order Coulomb interaction energies for atoms and diatomic molecules. *Mol. Phys.*, 86:443–465, 1995.
- [252] C. Hättig, G. Jansen, B. A. Hess, and J. G. Ángyán. Intermolecular interaction energies by topologically partitioned electric properties. II. Dispersion energies in one–centre and multicentre multipole expansions. *Mol. Phys.*, 91:145–160, 1997.
- [253] G. Jansen, C. Hättig, B. A. Hess, and J. G. Angyan. Intermolecular interaction energies by topologically partitioned electric properties. I. Electrostatic and induction energies in one–centre and multicentre multipole expansions. *Mol. Phys.*, 88:69–92, 1996.
- [254] P. J. Knowles and W. J. Meath. Non–expanded dispersion and induction energies and damping functions, for molecular interactions with applications to HF–He. *Mol. Phys.*, 59:965–984, 1986.
- [255] B. Jeziorski, R. Moszynski, S. Rybak, and K. Szalewicz. Many–body theory of van der Waals interactions. In U. Kaldor, editor, *Lecture Notes in Chemistry (Many–Body Methods in Quantum Chemistry: Proceedings of the Symposium, Tel Aviv University 28–30 August 1988)*, volume 52, pages 65–94. Springer, 1988.
- [256] H. L. Williams and K. Szalewicz. Dispersion energy in the coupled pair approximation with noniterative inclusion of single and triple excitations. *J. Chem. Phys.*, 103:4586–4599, 1995.
- [257] F. Visser, P. E. S. Wormer, and P. Stam. Time–dependent coupled Hartree–Fock calculations of multipole polarizabilities and dispersion interactions in van der Waals dimers consisting of He, H₂, Ne and N₂. *J. Chem. Phys.*, 79:4973–4984, 1983.
- [258] W. Rijks and P. E. S. Wormer. Correlated van der Waals coefficients for dimers consisting of He, Ne, H₂, and N₂. *J. Chem. Phys.*, 88:5704–5714, 1988.

- [259] P. J. Knowles and W. J. Meath. Non-expanded dispersion energies and damping functions for Ar₂ and Li₂. *Chem. Phys. Lett.*, 124:164–171, 1986.
- [260] P. J. Knowles and W. J. Meath. A separable method for the calculation of dispersion and induction energy damping functions with applications to the dimers arising from He, Ne and HF. *Mol. Phys.*, 60:1143–1158, 1987.
- [261] W. J. Meath and A. Kumar. Reliable isotropic and anisotropic dipolar dispersion energies, evaluated using constrained dipole oscillator strength techniques, with application to interactions involving H₂, N₂, and the rare gases. *Int. J. Quant. Chem. (Symp.)*, 24:501–520, 1990.
- [262] M. Jaszunski, A. Rizzo, and P. Jørgensen. Coupled-cluster calculation of dispersion contributions to interaction energies and polarizabilities. *Theor. Chem. Acc.*, 106:251–258, 2001.
- [263] W. Rijks and P. E. S. Wormer. Correlated van der Waals coefficients. II. Dimers consisting of CO, HF, H₂O and NH₃. *J. Chem. Phys.*, 90:6507–6519, 1989.
- [264] P. E. S. Wormer and H. Hettema. Many-body perturbation theory of frequency-dependent polarizabilities and van der Waals coefficients: Application to H₂O–H₂O and Ar–NH₃. *J. Chem. Phys.*, 97:5592–5606, 1992.
- [265] A. J. Thakkar, H. Hettema, and P. E. S. Wormer. Ab initio dispersion coefficients for interactions involving rare-gas atoms. *J. Chem. Phys.*, 97:3252–3257, 1992.
- [266] C. Hättig, O. Christiansen, and P. Jørgensen. Cauchy moments and dispersion coefficients using coupled cluster linear response theory. *J. Chem. Phys.*, 107:10592–10598, 1997.
- [267] S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, and E. J. Baerends. A density functional theory study of frequency-dependent polarizabilities and Van der Waals dispersion coefficients for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 103:9347–9354, 1995.
- [268] V. P. Osinga, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, and E. J. Baerends. Density functional results for isotropic and anisotropic multipole polarizabilities and C₆, C₇, and C₈ Van der Waals dispersion coefficients for molecules. *J. Chem. Phys.*, 106:5091–5101, 1997.
- [269] G. D. Zeiss and W. J. Meath. Dispersion energy constants C₆(A,B), dipole oscillator strength sums and refractivities for Li, N, O, H₂, N₂, NH₃, H₂O, NO and N₂O. *Mol. Phys.*, 33:1155–1176, 1977.
- [270] A. Kumar and W. J. Meath. Pseudo-spectral dipole oscillator strengths and dipole-dipole and triple-dipole dispersion energy coefficients for HF, HCl, HBr, He, Ne, Ar, Kr and Xe. *Mol. Phys.*, 54:823–833, 1985.
- [271] K. T. Tang and J. P. Toennies. Simple theoretical-model for van der waals potential at intermediate distances. 1. Spherically symmetric potentials. *J. Chem. Phys.*, 66:1496, 1977.
- [272] K. T. Tang and 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.*, 80:3726–3741, 1984.
- [273] M. P. Hodges and A. J. Stone. A new representation of the dispersion energy. *Mol. Phys.*, 98:275–286, 2000.
- [274] N. Turki, A. Milet, O. Ouamerali, R. Moszynski, and E. Kochanski. The OH⁻(H₂O)₂ system: efficiency of ab initio and DFT calculations for two- and three-body interactions. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 577:239–253, 2002.
- [275] B. Jeziorski, M. Bulski, and L. Piela. First-order perturbation treatment of the short-range repulsion in a system of many closed-shell atoms or molecules. *Int. J. of Quant. Chem.*, 10:281–297, 1976.
- [276] P. Jankowski, B. Jeziorski, S. Rybak, and K. Szalewicz. Symmetry-adapted perturbation theory calculation of the intra-atomic correlation contribution to the short-range repulsion of helium atoms. *J. Chem. Phys.*, 92:7441–7447, 1990.
- [277] J. Komasa and A. J. Thakkar. Accurate Heitler–London interaction energy for He₂. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 343:43–47, 1995.
- [278] G. Chalasinski, J. Rak, M. M. Szezaniak, and S. M. Cybulski. Origins and modelling of many-body exchange effects in van der waals clusters. *J. Chem. Phys.*, 106:3301–3310, 1997.
- [279] M. P. Hodges and R. J. Wheatley. Application of the overlap model to calculating correlated exchange energies. *Chem. Phys. Lett.*, 326:263–268, 2000.

- [280] G. Chalasiński and B. Jeziorski. Exchange polarization effects in the interaction of closed-shell systems. The Beryllium–Beryllium interaction. *Theoret. Chim. Acta*, 46:277–290, 1977.
- [281] V. F. Lotrich, H. L. Williams, K. Szalewicz, B. Jeziorski, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird. Intermolecular potential and rovibrational levels of Ar–HF from symmetry-adapted perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 103:6076–6092, 1995.
- [282] J. Almlöf. Elimination of energy denominators in Møller–Plesset perturbation theory by a Laplace transform approach. *Chem. Phys. Lett.*, 181:319–320, 1991.
- [283] M. Häser and J. Almlöf. Laplace transform techniques in Møller–Plesset perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 96:489–494, 1992.
- [284] M. Häser. Møller–Plesset (MP2) perturbation theory for large molecules. *Theor. Chim. Acta*, 87:147–173, 1993.
- [285] T. G. A. Heijmen, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird. Symmetry-adapted perturbation theory applied to interaction-induced properties of collisional complexes. *Mol. Phys.*, 89:81–110, 1996.
- [286] M. Jeziorska, B. Jeziorski, and J. Čížek. Direct calculation of the Hartree–Fock interaction energy via exchange-perturbation-expansion. The He · · He interaction. *Int. J. Quant. Chem.*, 32:149–164, 1987.
- [287] T. Korona, R. Moszynski, and B. Jeziorski. Electrostatic interactions between molecules from relaxed one-electron density matrices of the coupled cluster singles and doubles model. *Mol. Phys.*, 100:1723–1734, 2002.
- [288] O. Christiansen, A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen, and T. Helgaker. Integral-direct coupled cluster calculations of frequency-dependent polarizabilities, transition probabilities and excited-state properties. *J. Chem. Phys.*, 108:2801–2816, 1998.
- [289] A. J. Misquitta and K. Szalewicz. Intermolecular forces from asymptotically corrected density functional description of monomers. *Chem. Phys. Lett.*, 357:301–306, 2002.
- [290] G. Jansen and A. Heßelmann. Comment on "Using Kohn-Sham Orbitals in Symmetry-Adapted Perturbation Theory To Investigate Intermolecular Interactions". *J. Phys. Chem. A*, 105:11156–11157, 2001.
- [291] T. G. Heijmen, T. Korona, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird. Ab initio potential-energy surface and rotationally inelastic integral cross sections of the Ar–CH₄ complex. *J. Chem. Phys.*, 107:902–913, 1997.
- [292] T. G. Heijmen, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, A. van der Avoird, U. Buck, C. Steinbach, and J. M. Hudson. Total differential cross sections for Ar–CH₄ from an ab initio potential. *J. Chem. Phys.*, 108:4849–4853, 1998.
- [293] T. G. Heijmen, P. E. S. Wormer, A. van der Avoird, R. Miller, and R. Moszynski. The rotational and vibrational dynamics of argon–methane. I. A theoretical study. *J. Chem. Phys.*, 110:5639–5650, 1999.
- [294] Im Falle des Wasser Dimers ist die elektrostatische Wechselwirkung der am schwersten zu konvergierende Beitrag der Gesamtwechselwirkungsenergie (private Kommunikation mit Martin Torheyden).
- [295] A. J. Misquitta, R. Bukowski, and K. Szalewicz. Spectra of Ar–CO₂ from ab initio potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.*, 112:5308–5319, 2000.
- [296] A. Heßelmann and G. Jansen. First-order intermolecular interaction energies from coupled-cluster Brueckner orbitals. *J. Chem. Phys.*, 112:6949–6952, 2000.
- [297] R. A. Kendall, Jr. T. H. Dunning, and R. J. Harrison. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.*, 96:6796–6806, 1992.
- [298] F.-M. Tao and Y.-K. Pan. Møller–Plesset perturbation investigations of the He₂ potential and the role of midbond basis functions. *J. Chem. Phys.*, 97:4989–4995, 1992.
- [299] F.-M. Tao. The use of midbond functions for ab initio calculations of the asymmetric potentials of He–Ne and He–Ar. *J. Chem. Phys.*, 98:3049–3059, 1993.
- [300] H. L. Williams, E. M. Mas, K. Szalewicz, and B. Jeziorski. On the effectiveness of monomer-, dimer-, and bond-centered basis functions in calculations of intermolecular interaction energies. *J. Chem. Phys.*, 103:7374–7391, 1995.

- [301] M. Torheyden and G. Jansen. Interaction energies for the water dimer by supermolecular methods and symmetry-adapted perturbation theory: the role of bond functions and convergence of basis subsets. *Theor. Chem. Acc.*, 104:370–384, 2000.
- [302] G. Karlström and A. J. Sadlej. Basis set superposition effects on properties of interacting systems. dipole moments and polarizabilities. *Theoret. Chim. Acta*, 61:1–9, 1982.
- [303] N. R. Kestner and J. E. Combariza. Basis set superposition errors: Theory and practice. *Rev. Comp. Chem.*, 13:99–132, 1999.
- [304] Z. Latajka and S. Scheiner. Three-dimensional spatial characteristics of primary and secondary basis set superposition error. *Chem. Phys. Lett.*, 140:338–344, 1987.
- [305] M. M. Szczesniak and S. Scheiner. Accurate evaluation of SCF and MP2 components of interaction energies. Complexes of HF, OH₂, and NH₃ with Li⁺. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 53:2214–2229, 1988.
- [306] W. Klopper, M. Quack, and M. A. Suhm. HF dimer: empirically refined analytical potential energy and dipole hypersurfaces from ab initio calculations. *J. Chem. Phys.*, 108:10096–10115, 1998.
- [307] E. M. Mas and K. Szalewicz. Effects of monomer geometry and basis set saturation on computed depth of water dimer potential. *J. Chem. Phys.*, 96:7606–7614, 1996.
- [308] R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and H.-J. Werner. Molpro, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.1, 2002.
- [309] B. Jeziorski, R. Moszynski, A. Ratkiewicz, S. Rybak, K. Szalewicz, and H. L. Williams. SAPT: a program for many-body symmetry-adapted perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies, 1998.
- [310] T. B. Pedersen, B. Fernández, and H. Koch. Comment on “The importance of high-order correlation effects for the CO–CO interaction potential” [Chem. Phys. Lett. 314 (1999) 326]. *Chem. Phys. Lett.*, 334:419–423, 2001.
- [311] M. Rode, J. Sadlej, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird. Reply to the comment on “The importance of high-order correlation effects for the CO–CO interaction potential” [Chem. Phys. Lett. 314 (1999) 326]. *Chem. Phys. Lett.*, 334:424–425, 2001.
- [312] D. E. Woon and Jr. T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV Calculation of static electrical response properties. *J. Chem. Phys.*, 100:2975–2988, 1994.
- [313] Jr. T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90:1007–1023, 1989.
- [314] K. A. Peterson and Jr. T. H. Dunning. The CO molecule: the role of basis set and correlation treatment in the calculation of molecular properties. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 400:93–117, 1997.
- [315] P. G. Szalay and R. J. Bartlett. Approximately extensive modifications of the multireference configuration interaction method: A theoretical and practical analysis. *J. Chem. Phys.*, 103:3600–3612, 1995.
- [316] O. Vahtras, J. Almlöf, and M. W. Feyereisen. Integral approximations for LCAO–SCF calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 213:514–518, 1993.
- [317] M. W. Feyereisen, G. Fitzgerald, and A. Komornicki. Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 208:359–363, 1993.
- [318] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga. Basis-set convergence of correlated calculations on water. *J. Chem. Phys.*, 106:9639, 1997.
- [319] A. J. Cohen and Y. Tautirungrotechai. Molecular electric properties: an assessment of recently developed functionals. *Chem. Phys. Lett.*, 299:465–472, 1999.
- [320] A. J. Cohen, N. C. Handy, and D. J. Tozer. Density functional calculations of the hyperpolarisabilities of small molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 303:391–398, 1999.

- [321] A. D. Becke. A new mixing of Hartree–Fock and local density–functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98:1372–1377, 1993.
- [322] A. D. Becke. Density–functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648–5652, 1993.
- [323] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [324] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110:6158–6170, 1999.
- [325] J. P. Perdew and M. Ernzerhof. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.*, 105:9982–9985, 1996.
- [326] C. Adamo, G. E. Scuseria, and V. Barone. Accurate excitation energies from time–dependent density functional theory: Assessing the PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 111:2889–2899, 1999.
- [327] C. Adamo, M. Cossi, G. Scalmani, and V. Barone. Accurate static polarizabilities by density functional theory: assessment of the PBE0 model. *Chem. Phys. Lett.*, 307:265–271, 1999.
- [328] H. J. Werner and P. Knowles. *Molpro User’s Manual*, version 2002.6 edition, 2003.
- [329] D. R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, volume 77. CRC Press, Florida, 1997.
- [330] D. T. Tozer, N. C. Handy, and W. H. Green. Exchange–correlation functionals from ab initio electron densities. *Chem. Phys. Lett.*, 273:183–194, 1997.
- [331] A. Görling and M. Levy. Hybrid schemes combining the Hartree–Fock method and density–functional theory: Underlying formalism and properties of correlation functionals. *J. Chem. Phys.*, 106:2675–2680, 1997.
- [332] Trygve Helgaker, Hans Joergen Jensen, Poul Joergensen, Jeppe Olsen, Kenneth Ruud, Hans Aagren, Torgeir Andersen, Keld L. Bak, Vebjoern Bakken, Ove Christiansen, Paal Dahle, Erik K. Dalskov, Thomas Enevoldsen, Berta Fernandez, Hanne Heiberg, Hinne Hettema, Dan Jonsson, Sheela Kirpekar, Rika Kobayashi, Henrik Koch, Kurt V. Mikkelsen, Patrick Norman, Martin J. Packer, Trond Saue, Stephan P. A. Sauer, Peter R. Taylor, and Olav Vahtras. Dalton quantum chemistry program, version 1.2.1, 2001.
- [333] R. Moszynski, S. Rybak, S. Cybulski, and G. Chalasinski. Correlation correction to the Hartree–Fock electrostatic energy including orbital relaxation. *Chem. Phys. Lett.*, 166:609–614, 1990.
- [334] R. Moszynski, B. Jeziorski, S. Rybak, K. Szalewicz, and H. L. Williams. Many–body theory of exchange effects in intermolecular interactions. Density matrix approach and applications to He–F[−], He–HF, H₂–HF, and Ar–H₂ dimers. *J. Chem. Phys.*, 100:5080–5092, 1994.
- [335] H. L. Williams and C. F. Chabalowski. Using Kohn–Sham orbitals in symmetry–adapted perturbation theory to investigate intermolecular interactions. *J. Phys. Chem. A*, 105:646–659, 2001.
- [336] H. L. Williams and C. F. Chabalowski. Reply to comment on ”Using Kohn–Sham Orbitals in Symmetry–Adapted Perturbation Theory To Investigate Intermolecular Interactions”. *J. Phys. Chem. A*, 105:11158–11158, 2001.
- [337] M. Jaszunski. Coupled Hartree–Fock calculation of the induction energy. *Mol. Phys.*, 39:777, 1980.
- [338] T. Koga, Y. Kasai, and A. J. Thakkar. Accurate algebraic densities and intracules for heliumlike ions. *Int. J. Quant. Chem.*, 46:689–699, 1993.
- [339] P. G. Szalay and R. J. Bartlett. Multi–reference averaged quadratic coupled–cluster method: a size–extensive modification of multi–reference CI. *Chem. Phys. Lett.*, 214:481–488, 1993.
- [340] C. L. Pekeris. 1¹s and 2³s states of helium. *Phys. Rev.*, 115:1216–1221, 1959.
- [341] M. W. Schmidt and K. Ruedenberg. Effective convergence to complete orbital bases and to the atomic Hartree–Fock limit through systematic sequences of Gaussian primitives. *J. Chem. Phys.*, 71:3951–3962, 1979.
- [342] T. Korona, H. L. Williams, R. Bukowski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. Helium dimer potential from symmetry–adapted perturbation theory calculations using large Gaussian geminal and orbital basis sets. *J. Chem. Phys.*, 106:5109–5122, 1997.

- [343] T. Korona, R. Moszynski, and B. Jeziorski. Convergence of symmetry-adapted perturbation theory for the interaction between helium atoms and between a hydrogen molecule and a helium atom. *Adv. Quant. Chem.*, 28:171–188, 1997.
- [344] T. Koga, H. Tatewaki, and A. J. Thakkar. Even-tempered Roothaan-Hartree-Fock wave functions for the third- and fourth-row atoms. *Theor. Chim. Acta*, 86:477–485, 1993.
- [345] J. B. Anderson, T. A. Traynor, and B. M. Boghosian. An exact quantum Monte Carlo calculation of the helium-helium intermolecular potential. *J. Chem. Phys.*, 99:345–351, 1993.
- [346] W. Klopper and J. Noga. An explicitly correlated coupled cluster calculation of the helium-helium interatomic potential. *J. Chem. Phys.*, 103:6127–6132, 1995.
- [347] J. Komasa and J. Rychlewski. Explicitly correlated gaussian functions in variational calculations: the ground state of helium dimer. *Mol. Phys.*, 91:909–916, 1997.
- [348] R. A. Aziz and M. Slaman. An examination of ab initio results for the helium potential energy curve. *J. Chem. Phys.*, 94:8047–8053, 1991.
- [349] B. Liu and A. D. McLean. The interacting correlated fragments model for weak interactions, basis set superposition error, and the helium dimer potential. *J. Chem. Phys.*, 91:2348–2359, 1989.
- [350] R. A. Aziz, A. R. Janzen, and M. R. Moldover. Ab initio calculations for helium: A standard for transport measurements. *Phys. Rev. Lett*, 74:1586–1589, 1995.
- [351] D. M. Ceperley and H. Partridge. The he₂ potential at small distances. *J. Chem. Phys.*, 84:820–821, 1986.
- [352] T. van Mourik and J. H. van Lenthe. Benchmark full configuration interaction calculations on the helium dimer. *J. Chem. Phys.*, 102:7479–7483, 1995.
- [353] A. R. Janzen and R. A. Aziz. An accurate potential energy curve for helium based on ab initio calculations. *J. Chem. Phys.*, 107:914–919, 1997.
- [354] A. Wüest and F. Merkt. Determination of the interaction potential of the ground electronic state of ne₂ by high-resolution vacuum ultraviolet laser spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 118:8807–8812, 2003.
- [355] M. Schmitt, C. Jacoby, and K. Kleinermanns. Torsional splitting of the intermolecular vibrations of phenol(h₂o)₁ and its deuterated isotopomers. *J. Chem. Phys.*, 108:4486–4495, 1998.

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

1. Andreas Heßelmann und Georg Jansen - "First-order intermolecular interaction energies from coupled-cluster Brueckner orbitals" - *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 6949
2. Andreas Heßelmann und Georg Jansen - "Comment on 'Using Kohn-Sham Orbitals in Symmetry-Adapted Perturbation Theory To Investigate Intermolecular Interactions'" - *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 11156
3. Andreas Heßelmann und Georg Jansen - "First-order intermolecular interaction energies from Kohn-Sham orbitals" - *Chem. Phys. Lett.* **357** (2002) 464
4. Andreas Heßelmann und Georg Jansen - "Intermolecular induction and exchange-induction energies from coupled-perturbed Kohn-Sham density functional theory" - *Chem. Phys. Lett.* **362** (2002) 319
5. Andreas Heßelmann und Georg Jansen - "Intermolecular dispersion energies from time-dependent density functional theory" - *Chem. Phys. Lett.* **367** (2003) 778
6. Andreas Heßelmann und Georg Jansen - "The helium dimer potential from a combined density functional theory and symmetry-adapted perturbation theory approach using an exact exchange correlation potential" - *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 5010
7. Andreas Heßelmann und Georg Jansen - "Exploring the performance of coupled cluster expectation value approaches for the calculation of first-order electrostatic properties" - in Vorbereitung

Lebenslauf

Name	Andreas Heßelmann
geboren am	16.4.1974
geboren in	Düsseldorf
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1980-1984	Don-Bosco Grundschule, Haan (Rheinld.)
1984-1993	städt. Gymnasium, Haan
	Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

September 1994-Oktober 1995	Benninghof (Heim für Behinderte), Mettmann und evang. Krankenhaus, Mettmann
-----------------------------	---

Universitäre Ausbildung

1993-1998	Studium der Chemie an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf
1998-1999	Diplomarbeit im Institut für Theoretische Chemie an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf über das Thema: "Korrelationskorrekturen zur ersten Ordnung intermolekularer Störungstheorie"

Promotion

Oktober 1999-2002	Promotion am Institut für Theoretische Chemie an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf
Januar 2003-dato	Fortsetzung der Promotion am Institut für Organische Chemie an der Universität Duisburg-Essen