

**Quantenmechanische Berechnungen molekularer  
Schwingungsspektren: Methoden und Anwendungen**

Der Fakultät für Chemie an der Universität Stuttgart

von Dr. Guntram Rauhut

aus Veerßen/Uelzen

vorgelegte Habilitationsschrift

zur Anerkennung der Befähigung

für Forschung und Lehre

im Fachgebiet Theoretische Chemie

2000



für Sissi



Braucht man berechnete Spektren?

*Evans boldly put 50 atm. of ethylene in a cell with 25 atm. of oxygen. The apparatus subsequently blew up, but luckily not before he obtained the spectra shown in Figure 8.*

A.J. Merer und R.S. Mulliken, *Chem. Rev.* **69** (1969) 645.

Man braucht berechnete Spektren!



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die Skalierung quantenchemisch bestimmter Kraftkonstanten zur Korrektur methodisch bedingter Fehler</b>	<b>5</b>
2.1	Die Bestimmung übertragbarer Skalierungsfaktoren im Rahmen der SQM-Methode . . . . .	5
2.2	Ausgewählte Anwendungen berechneter IR-Spektren . . . . .	23
2.2.1	Isomerentrennung mit Hilfe molekularer IR-Spektren - Polychlorierte Dibenzodioxine . . . . .	23
2.2.2	Schwingungsspektren in der molekularen Strukturaufklärung - Azulene . . . . .	34
2.2.3	Reaktionsaufklärung anhand von IR-Spektren - heterocyclische Umlagerungsreaktionen in Benzofuroxanen . . . . .	46
2.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Ab-initio-Methoden zur effizienten Berechnung von Korrelationsenergien und Energiegradienten</b>	<b>73</b>
3.1	Konventionelle und lokale Korrelationsmethoden - ein Vergleich . . .	74
3.2	4-Index-Integraltransformationen im lokalen Møller-Plesset-Verfahren	79
3.3	Die näherungsweise Beschreibung von LMP2-Paarkorrelationsenergien	103
3.4	Die Genauigkeit LMP2-berechneter Geometrieparameter und harmonischer Schwingungsfrequenzen . . . . .	121
3.5	QCISD-Gradienten für lokale und kanonische Molekülorbitale . . . . .	137
3.5.1	Konventionelle QCISD-Gradiententheorie . . . . .	137
3.5.2	Lokale QCISD-Gradiententheorie . . . . .	151
3.6	Ein Vergleich QCISD- und LQCISD-berechneter Geometrien und Frequenzen . . . . .	166
3.7	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	172
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>174</b>
A.1	Tabellen berechneter und experimenteller Schwingungsfrequenzen des perdeutერიerten Azulens . . . . .	174

A.2 Geometrien der Zwischenstufen und Übergangszustände innerhalb der Benzofuroxan-Tautomerisierung . . . . .	176
A.3 Herleitung der CP-QCISD-Gleichungen . . . . .	178
A.4 Herleitung der CP-LQCISD-Gleichungen . . . . .	181
A.5 LQCISD-Beiträge zu den Gradienten der 2-Elektronen-Integrale . . .	183
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>184</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>186</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>189</b>
<b>Verzeichnis eigener Schriften</b>	<b>202</b>



## Verwendete Abkürzungen

AIM-LMP2	<i>Atoms in Molecules LMP2</i>
AO	Atomorbital
BSSE	<i>Basis Set Superposition Error</i>
CAS	<i>Complete Active Space</i>
CASPT2	<i>CAS 2nd Order Perturbation Theory</i>
CCSD	<i>Coupled Cluster for Singles and Doubles</i>
CPU	<i>Central Processing Unit</i>
CPHF	<i>Coupled Perturbed Hartree-Fock</i>
CPL	<i>Coupled Perturbed Localization</i>
CP-LQCISD	<i>Coupled Perturbed LQCISD</i>
CP-QCISD	<i>Coupled Perturbed QCISD</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIIS	<i>Direct Inversion of the Iterative Subspace</i>
DNB	Dinitrosobenzol
FT	Fourier-Transformation
HF	Hartree-Fock
ID	Irreduzible Darstellung
IR	Infrarot
LMO	Lokalisiertes Molekülorbital
LMP2	Lokales MP2-Verfahren
LQCISD	<i>Local Quadratic Configuration Interaction for Singles and Doubles</i>
LT-MP2	<i>Laplace Transform MP2</i>
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset-Verfahren 2. Ordnung
MRCI	<i>Multireference Configuration Interaction</i>
NIMAG	<i>Number of Imaginary Frequencies</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
QCISD	<i>Quadratic Configuration Interaction for Singles and Doubles</i>
PS-LMP2	Pseudospektrales LMP2
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
RI-MP2	<i>Resolution of Identity MP2</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>

SQM	<i>Scaled Quantum Mechanics</i>
TCDD	Tetrachloriertes Dibenzodioxin
TSF	<i>Transferable Scaling Factor</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
UNO	<i>Unrestricted Natural Orbital</i>
ZPE	<i>Zero Point Vibrational Energy</i>

## Verwendete Indizes

Viele der in dieser Arbeit angegebenen Gleichungen verwenden Indizes, die bestimmte Orbitale symbolisieren. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht, welche Indizes für die einzelnen Orbitalarten verwendet wurden.

$i, j, k, l$	Kanonische oder lokalisierte besetzte MOs (interner Raum)
$a, b, c, d$	Kanonische virtuelle MOs (externer Raum)
$p, q$	Projizierte AOs (externer Raum für lokalisierte MOs)
$r, s, t, u$	Beliebige MOs
$\mu, \nu, \rho, \sigma$	Atomorbitale

## Verwendete Symbole

Die folgende Liste zeigt die Zuordnung der verwendeten Symbole für bestimmte Integraltypen und Matrizen. Großbuchstaben kennzeichnen Matrizen, kleine Buchstaben stehen für Vektoren.

<b>C</b>	MO-Koeffizienten
<b>F</b>	Fock-Matrix
<b>G(X)</b>	Verallgemeinerter 2-Elektronen-Anteil der Fock-Matrix
<b>J<sup>ij</sup></b>	Interne Coulomb-Integrale mit den Elementen $(ij ab)$
<b>K<sup>ij</sup></b>	Interne Austauschintegrale mit den Elementen $(ia bj)$
<b>k<sup>ijk</sup></b>	Einfach externe Integrale mit den Elementen $(ia jk)$
<b>K(X<sup>ij</sup>)</b>	Externe Austauschmatrizen
<b>L</b>	Koeffizienten der lokalisierten Orbitale
<b>S</b>	Überlappungsmatrix
<b>T<sup>ij</sup></b>	Paaramplituden
<b>t<sup>i</sup></b>	Amplituden der Einfachanregungen
<b>Z<sup>ij</sup></b>	Lösung der CP-(L)QCISD-Gleichungen für Doppelanregungen
<b>z<sup>i</sup></b>	Lösung der CP-(L)QCISD-Gleichungen für Einfachanregungen



# 1 Einleitung

Die Berechnung molekularer Schwingungsspektren mit Hilfe quantenchemischer Methoden hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen.<sup>1</sup> Viele komplexe Spektren konnten erst durch theoretische Berechnung definitiv aufgeklärt werden.<sup>2-4</sup> Ein Paradebeispiel dafür ist die Analyse der IR- und Raman-Spektren des Porphins.<sup>5,6</sup> Insofern gehen heutzutage FT-IR-Experimente und *Ab-initio*- oder DFT-Rechnungen sehr oft Hand in Hand. Jedoch gehört nach wie vor die Berechnung von Schwingungsfrequenzen und -moden, die sich als Eigenwerte bzw. -vektoren der Kraftkonstantenmatrix ergeben, zu einem der aufwendigsten Schritte im Rahmen der Elektronentheorien. Das hat prinzipiell zwei Ursachen: (1) Innerhalb der harmonischen Näherung muß eine Kraftkonstantenmatrix aufgebaut werden, die sich aus den zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten ergibt. Diese Kraftkonstantenmatrix kann entweder durch zweifaches numerisches Differenzieren des Energieausdrucks bestimmt werden, über eine analytische Berechnung der zweiten Ableitungen oder aber durch numerisches Differenzieren der analytischen ersten Ableitungen. Die erste Vorgehensweise ist sehr ineffizient, da  $4N^2$  Energieberechnungen für die Bestimmung aller Kraftkonstanten nötig wären.  $N$  ist hier die Anzahl der kartesischen Koordinaten. Legt man für eine einzelne Energieberechnung allein eine Rechenzeit von 10 Minuten zugrunde (für eine Korrelationsrechnung sehr wenig), so ergibt sich für ein mittelgroßes Molekül mit 20 Atomen eine Rechenzeit von 81 Tagen, was jenseits jeglicher Standardanwendungen liegt. Daher ist nicht nur eine effiziente Energieberechnung erforderlich, sondern auch die Implementierung analytischer Gradienten und Frequenzen. Im Gegensatz zur rein numerischen Berechnung wächst der Aufwand für die Aufstellung der Kraftkonstantenmatrix bei Verwendung analytischer zweiter Ableitungen nur noch linear mit der Größe des Moleküls. Das Gleiche gilt, wenn man die Kraftkonstanten durch numerisches Differenzieren analytisch berechneter Gradienten bestimmt. Die Berücksichtigung anharmonischer Korrekturen im Rahmen der *Ab-initio*-Theorie setzt die Berechnung noch höherer Ableitungen voraus und wird auch in der näheren Zukunft nur kleinen Molekülen vorbehalten bleiben, auch wenn Anstrengungen in diese Richtung unternommen werden.<sup>7-11</sup> (2) Die Empfindlichkeit der Kraftkonstanten verlangt eine hohe Güte

der zugrundeliegenden Wellenfunktion. So können die wenigsten IR-Spektren allein anhand von einfachen RHF-Rechnungen aufgeklärt werden, sondern erfordern die besondere Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen (i.e. Elektronenkorrelation). Da korrelationskorrigierte Kraftkonstanten rechentechnisch bedingt in der Vergangenheit nur für extrem kleine Moleküle zugänglich waren, wurden die mittels einfacher quantenchemischer Verfahren bestimmten Kraftkonstanten oder Schwingungsfrequenzen in der Regel nachbearbeitet.

Die bekannteste und gleichzeitig einfachste Methode, berechnete harmonische Schwingungsfrequenzen in bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu bringen, besteht darin, die berechneten Frequenzen einheitlich mit einem einzelnen Faktor zu skalieren.<sup>12</sup> Dieser Faktor trägt systematischen Fehlern Rechnung, die auf die Endlichkeit des Basissatzes, fehlende Korrelationsbeiträge und die harmonische Näherung zurückgeführt werden können. Für RHF-Rechnungen liegt diese Korrektur ungefähr bei 10%.<sup>13</sup> Das führt zwar zu einer Verbesserung der Qualität und mag auch für einige Anwendungen (wie z.B. der Berechnung von Nullpunktsenergien) ausreichend sein,<sup>14,15</sup> trifft aber für die Analyse eines IR-Spektrums in der Regel nicht zu, da die Abweichungen in schwierigen Fällen weit über 50 Wellenzahlen liegen können. Dazu kommt, daß die Intensitäten der IR-Banden bei einer solchen Skalierung unberücksichtigt bleiben und somit keine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden kann. Eine Alternative besteht darin, nicht die Frequenzen, sondern die Kraftkonstanten zu skalieren, wodurch auch die Normalkoordinaten und somit die Intensitäten korrigiert werden. Da eine Skalierung kartesischer Kraftkonstanten, wie sie üblicherweise berechnet werden, nicht sehr sinnvoll ist, müssen die Konstanten in einen definierten Satz interner Koordinaten transformiert werden.<sup>16,17</sup> Nun besteht die Möglichkeit, nicht nur einen Skalierungsfaktor zu verwenden, sondern für jeden Koordinatentyp oder für Gruppen von Koordinatentypen jeweils einen. Damit hat man deutlich mehr Flexibilität gewonnen und kann darüber eine wesentlich höhere Genauigkeit der Spektren erzielen. Zudem können individuelle Effekte einfach berücksichtigt werden, wie z.B. die größere Anharmonizität der *Wagging*-Deformationsschwingung einer Aminogruppe im Vergleich zu der einer C-H-Streckschwingung. Dieses Verfahren, das ursprünglich von Blom und

Altona vorgeschlagen wurde,<sup>18</sup> ist später von Pulay und Fogarasi systematisiert und programmtechnisch umgesetzt worden.<sup>19</sup> In der Literatur ist das Verfahren als SQM-Methode (*Scaled Quantum Mechanics*) bekannt. Maximale Abweichungen SQM-skaliertes Frequenzen liegen bei Verwendung üblicher Dichtefunktionale bei ungefähr 20 Wellenzahlen,<sup>20</sup> wobei die Skalierung die Methodenabhängigkeit aber stark reduziert. Eine Voraussetzung für diese und andere Skalierungsmethoden besteht darin, daß die Faktoren am Experiment justiert werden. Dies kann in einzelnen Fällen jedoch problematisch werden, da für bestimmte funktionelle Gruppen kaum zuverlässige experimentelle Daten verfügbar sind. Um den Einfluß einer solchen empirischen Skalierung möglichst gering zu halten, ist es erforderlich, Basissatz- und Korrelationseffekte im voraus zu minimieren.

Korrelationseffekte können in der Dichtefunktionaltheorie in Form eines Korrelationsfunktionals und innerhalb der *Ab-initio*-Theorie durch aufwendige *post*-Hartree-Fock-Methoden erfaßt werden. Besondere Bedeutung für die Berechnung von Schwingungsspektren hat in den letzten Jahren vor allem die Dichtefunktionaltheorie erlangt. Es konnte gezeigt werden, daß einige gradientenkorigierte Dichtefunktionale Schwingungsspektren hervorragend reproduzieren, so z.B. die B3-LYP<sup>21-23</sup> und B3-PW91<sup>24</sup>-Austausch-Korrelations-Funktionale. Damit stehen diese Methoden in direkter Konkurrenz zu den *post*-HF-Methoden, da diese Funktionale einen beträchtlichen Anteil dynamischer und nichtdynamischer Korrelation erfassen. Außerdem liegt der Rechenaufwand für DFT-Frequenzen deutlich z.B. unter dem für MP2- oder QCISD-Frequenzen. Der Nachteil besteht eindeutig in dem semiempirischen Charakter der Dichtefunktionale und der Tatsache, daß Dichtefunktionale für bestimmte Stoffklassen nicht anwendbar sind.<sup>25</sup> Trotzdem stellen mittlerweile die DFT-Methoden das Verfahren der Wahl für Standardfrequenzrechnungen dar. Liegen jedoch schwierige Bindungsverhältnisse oder ungewöhnliche elektronische Eigenschaften vor, ist die Verwendung von *post*-Hartree-Fock-Methoden unabdingbar. Der große Vorteil dieser Verfahren gegenüber der Dichtefunktionaltheorie besteht vor allem darin, daß die Qualität der Ergebnisse systematisch verbessert werden kann. Um die vergleichsweise aufwendigen *post*-Hartree-Fock-Methoden auch auf größere Moleküle anwenden zu können, wurden in den letzten Jahren vor allem An-

strebungen unternommen, diese Methoden bezüglich der Rechenzeit effizienter zu machen. In diesem Zusammenhang müssen vor allem die lokalen Korrelationsmethoden erwähnt werden, deren Rechenzeitbedarf deutlich unter dem für konventionelle Methoden liegt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit den beiden genannten Aspekten: (a) Der Skalierung berechneter Kraftkonstanten über die SQM-Methode und (b) der Entwicklung effizienter *post*-HF-Methoden. Bei den Arbeiten zur SQM-Methodik wurde der Schwerpunkt in erster Linie auf die Erzeugung *übertragbarer* Skalierungsfaktoren gelegt, d.h. Skalierungsfaktoren, die nicht nur für eine bestimmte Substanzklasse zuverlässige Ergebnisse liefern, sondern für ein möglichst umfassendes Spektrum funktioneller Gruppen und Stammverbindungen. Somit wurden hier konsequenterweise Skalierungsfaktoren für DFT-Methoden bestimmt, da universell übertragbare Faktoren nur auf Standardmoleküle anwendbar sind. Bei der Entwicklung effizienter *Ab-initio*-Methoden wurde das Augenmerk nicht so sehr auf die äußerst komplexe Theorie der zweiten Energieableitungen gelegt, sondern vielmehr auf die Energie- und Gradientenberechnung. Damit wird von vornherein ein Rechenzeitverlust in Kauf genommen, da die Frequenzen dann nur über numerisches Differenzieren der analytischen Gradienten ermittelt werden können. Diese Einbuße ist jedoch gering, weil, wie eingangs erwähnt, für diese Vorgehensweise der Bedarf an CPU-Zeit ebenso wie für analytische zweite Ableitungen nur linear mit der Molekülgröße wächst. Zudem kann das Know-how, das man bei der Entwicklung der Gradiententheorie erlangt hat, später auch für die Entwicklung der zweiten Ableitungen genutzt werden. Dies ist aufgrund der Ähnlichkeit der zeitintensiven Schritte in den Energie-, Gradienten- und Frequenzrechnungen möglich, die häufig auf ein allgemeines Schema reduziert werden können.

Die Arbeit gliedert sich somit wie folgt: In Kapitel 2 sind die Arbeiten zur SQM-Methodik beschrieben, deren Leistungsfähigkeit anhand ausgewählter Beispiele im Unterkapitel 2.2 demonstriert wird. In Kapitel 3 werden dann neue Methoden zur Energie- und Gradientenberechnung in *post*-HF-Verfahren vorgestellt.



## 2 Die Skalierung quantenchemisch bestimmter Kraftkonstanten zur Korrektur methodisch bedingter Fehler

Eine empirische Skalierung berechneter *Ab-initio*- oder DFT-Daten ist vom Ansatz her nicht unkritisch, da insbesondere die *Ab-initio*-Theorie – wie der Name bereits sagt – dadurch charakterisiert ist, daß sie keine Anleihen beim Experiment macht. Insofern besteht bei einer solchen Vorgehensweise ein methodischer Widerspruch. Trotzdem hat die Erfahrung gezeigt, daß skalierte Frequenzen oder Kraftkonstanten einen deutlich besseren Vergleich von experimentellen und berechneten Daten ermöglichen. Einschränkungen ergeben sich jedoch zwangsläufig in der Anwendbarkeit berechneter Skalierungsfaktoren. Wurden beispielsweise die Faktoren für Singulett-Strukturen bestimmt, so können sie nicht ohne weiteres auf Triplett-Zustände übertragen werden. Daher kann ein Satz von Skalierungsfaktoren, der möglichst allgemeingültig sein soll, nur für Standardmoleküle ohne besondere strukturelle oder elektronische Eigenschaften angewandt werden. IR-Spektren von Molekülen mit außergewöhnlichen Merkmalen sollten entweder mit speziell angepaßten Skalierungsfaktoren nachbearbeitet oder, sofern die Molekülgröße es zuläßt, mit Hilfe kubischer und quartischer Kraftfelder auf hohem *post*-HF-Niveau bestimmt werden.

### 2.1 Die Bestimmung übertragbarer Skalierungsfaktoren im Rahmen der SQM-Methode

Mittels Eindeterminanten-Verfahren berechnete harmonische Schwingungsfrequenzen sind gewöhnlich größer als die experimentell bestimmten. Da eine standardmäßige Berechnung anharmonischer Korrekturen nach heutiger Einschätzung auch in Zukunft für größere Moleküle nicht möglich sein wird, ist der Anwender quantenchemischer Programme darauf angewiesen, harmonische berechnete mit anharmonischen experimentellen Frequenzen zu vergleichen. Die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Frequenzen sind jedoch nicht nur auf die Anharmonizität, sondern auch auf die Unzulänglichkeiten in der Berechnungsmethode zurückzuführen.

Dazu gehören an erster Stelle Korrelationseffekte, die im Hartree-Fock-Verfahren nicht erfaßt werden und natürlich auch die Endlichkeit des verwendeten Basissatzes.

Für die Standardberechnung von IR-Spektren sind die DFT-Methoden in mehrfacher Hinsicht gut geeignet. Korrelationseffekte – und zwar dynamische sowie nicht-dynamische – werden zu einem beträchtlichen Anteil im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus<sup>26</sup> innerhalb des SCF-Verfahrens durch das Austausch-Korrelations-Funktional erfaßt, wobei interessanterweise die nichtdynamische Korrelation durch das Austausch-Funktional berücksichtigt wird und nicht, wie man erwarten würde, durch das Korrelations-Funktional.<sup>27,28</sup> Insofern sind auch die Kraftkonstanten *per se* korrelationskorrigiert, wobei die Güte aber empfindlich von der Qualität des Austausch-Korrelations-Funktionalen abhängt. Ein weiterer Vorteil der DFT-Methoden besteht darin, daß sie für gewöhnlich eine schnellere Basissatzkonvergenz aufweisen als vergleichbare *Ab-initio*-Korrelationsmethoden (MP2). Das ist insofern verständlich, da die Basis innerhalb der Dichtefunktionaltheorie lediglich dazu benötigt wird, die besetzten MOs zu beschreiben, während bei den entsprechenden *Ab-initio*-Methoden auch die komplizierten virtuellen Orbitale durch die gleiche Basis beschrieben werden müssen. Dieser Aspekt mündet somit in einem entscheidenden Rechenzeitvorteil, da einfache *double- $\zeta$* -Rechnungen für die Untersuchung von IR-Spektren organischer Moleküle in der Regel schon völlig ausreichen, während für *Ab-initio*-Methoden zumindest eine *triple- $\zeta$* -Basis angestrebt werden sollte. Ein letzter, aber wesentlicher Unterschied zwischen DFT- und *Ab-initio*-Methoden besteht weiterhin darin, daß analytische DFT-Gradienten und Kraftkonstanten vergleichsweise einfach zugänglich sind, wohingegen analytische Kraftkonstanten qualitativ hochwertiger *post*-HF-Methoden sehr aufwendig zu programmieren sind.

Vergleichende Studien zu DFT- und *Ab-initio*-Frequenzen haben gezeigt,<sup>29-31</sup> daß sowohl lokale als auch nicht lokale Austausch-Korrelations-Funktionale erstaunlich gute Ergebnisse liefern. Insbesondere die nicht lokalen und die Hybrid-Funktionale sind der einfachen Hartree-Fock-Theorie vorzuziehen. So beträgt beispielsweise der mittlere Fehler bei Verwendung des B-LYP-Funktionalen und einer 6-31G\*-Basis  $13\text{ cm}^{-1}$ , während er für MP2  $138\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Der mittlere absolute Fehler liegt bei  $45$

und  $153\text{ cm}^{-1}$ . Die Zahlen wurden durch einen Vergleich von 114 berechneten harmonischen und experimentellen (anharmonischen) Schwingungsfrequenzen kleiner Moleküle ermittelt<sup>a</sup>. Berücksichtigt man Anharmonizitätskorrekturen für die experimentellen Daten, so erhält man einen mittleren Fehler von  $-63\text{ cm}^{-1}$  für B-LYP/6-31G\*<sup>32</sup> und  $69\text{ cm}^{-1}$  für MP2/6-31G\*, die mittleren absoluten Fehler liegen bei 73 und  $99\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Vergleich zeigt, daß die Verwendung des B-LYP-Funktional etwas zu niedrige Frequenzen liefert, die prinzipiell aber von vergleichbarer Qualität sind wie MP2-Frequenzen. Dieses Verhalten des B-LYP-Funktional ist charakteristisch für viele Austausch-Korrelations-Funktionale, wie z.B. S-VWN,<sup>33</sup> S-LYP<sup>30</sup> und B-VWN.<sup>32,33</sup> Da harmonische B-LYP Frequenzen (zufällig) gute Übereinstimmung mit anharmonischen experimentellen Frequenzen zeigen, kann nicht erwartet werden, daß eine einfache Skalierung der B-LYP-Kraftkonstanten dieses Verhalten signifikant verbessert. Das gilt jedoch nicht für die anderen Dichtefunktionale.

Zur Korrektur der durch das Austausch-Korrelations-Funktional nicht erfaßten Korrelationseffekte sowie der Anharmonizitäts- und Basissatzeffekte wurde die von Pulay und Fogarasi etablierte SQM-Technik<sup>19</sup> verwendet. Allerdings unterscheiden sich die hier durchgeführten Studien von den bisherigen dadurch, daß die SQM-Technik bislang nur auf einzelne Moleküle angewandt wurde. Wie bereits erläutert, wird in der SQM-Methode jedem Schwingungstyp (Streck-, Deformations-, Biegeschwingung etc.) ein Skalierungsfaktor zugeordnet. Berücksichtigt man dabei noch die unterschiedlichen Atome oder spezielle funktionelle Gruppen, so erhält man für gewöhnlich einen Satz von 10 bis 15 Skalierungsfaktoren pro Molekül. Diese werden nach

$$F_{ij}^{skal.} = \sqrt{s_i s_j} F_{ij} \quad (1)$$

auf die Kraftkonstantenmatrix  $F$  angewandt. D.h., jede Kraftkonstante wird durch das geometrische Mittel der beiden Skalierungsfaktoren derjenigen Koordinaten ju-

---

<sup>a</sup>In Anlehnung an den allgemeinen Sprachgebrauch wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht mehr von Schwingungsfrequenzen, sondern ganz allgemein von Frequenzen gesprochen. Die dazugehörigen Werte werden i.d.R. in Wellenzahlen angegeben. Lautet z.B. die Achsenbeschriftung eines abgebildeten IR-Spektrums auf *Frequenzen*, so sind die dazugehörigen Achseneinheiten in *Wellenzahlen* angegeben.

stiert, die die Kraftkonstante definieren. Die Skalierungsfaktoren  $s_i, s_j$  wurden bisher dadurch bestimmt, daß sie an einigen experimentell eindeutig identifizierten Frequenzen optimiert wurden. Die Anwendung dieser Faktoren auf die gesamte Kraftkonstantenmatrix liefert dann einen Satz korrigierter Frequenzen, einschließlich der experimentell schwierig zu bestimmenden. Die Optimierung der Skalierungsfaktoren erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, in der die Größe

$$\chi^2(\mathbf{s}) = \sum_i w_i [\nu_i^{exp} - \nu_i^{calc}(\mathbf{s})]^2 \quad (2)$$

in Abhängigkeit von  $\mathbf{s}$  minimiert werden muß, um die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den skalierten Frequenzen zu erzielen. In Gleichung 2 beschreiben die  $w_i$  Gewichtungsfaktoren, über die einzelne Frequenzen z.B. aus dem Optimierungsprozeß herausgenommen werden können ( $w_i = 0$ ) oder einfach geringer gewichtet werden können. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, die  $w_i$  umgekehrt proportional zur Frequenz selbst zu wählen, was der Annahme entspricht, daß der prozentuale Fehler der berechneten Frequenzen über den gesamten Frequenzbereich konstant ist. Differenzieren der Gleichung 2 führt schließlich zu

$$\frac{\partial \chi^2(\mathbf{s})}{\partial s_k} = -2 \sum_i w_i [\nu_i^{exp} - \nu_i^{calc}(\mathbf{s})] \frac{\partial \nu_i^{calc}(\mathbf{s})}{\partial s_k} \quad \text{mit } k = 1, 2, \dots, n_s \quad (3)$$

wobei  $n_s$  die Anzahl aller Skalierungsfaktoren angibt. Die zweite Ableitung ist durch

$$\frac{\partial^2 \chi^2(\mathbf{s})}{\partial s_k \partial s_l} = 2 \sum_i w_i \left( \frac{\partial \nu_i^{calc}(\mathbf{s})}{\partial s_k} \frac{\partial \nu_i^{calc}(\mathbf{s})}{\partial s_l} - [\nu_i^{exp} - \nu_i^{calc}(\mathbf{s})] \frac{\partial^2 \nu_i^{calc}(\mathbf{s})}{\partial s_k \partial s_l} \right) \quad (4)$$

gegeben. Die Gleichungen 3 und 4 entsprechen somit dem Gradienten und der Hesseschen Matrix der Fehlerfunktion 2. Daher können die Skalierungsfaktoren über ein Standardoptimierungsverfahren (z.B. Newton-Raphson) bestimmt werden. Die eigentliche Arbeit besteht nun darin, die Ableitungen der Frequenzen nach den Skalierungsfaktoren zu berechnen. Die erste Ableitung kann einfach über die Schwingungs-Störungstheorie bestimmt werden, die hier nicht im Detail erläutert werden soll (vgl. Lehrbücher der IR-Spektroskopie<sup>34</sup>). Die Bestimmung der zweiten Ableitungen gestaltet sich weniger trivial. Jedoch ist von entscheidender Bedeutung, daß die zweiten Ableitungen durch den Term  $[\nu_i^{exp} - \nu_i^{calc}(\mathbf{s})]$  gewichtet werden, der ein beliebiges Vorzeichen erzeugen kann. Die Summe über  $i$  bewirkt dann, daß sich die meisten Beiträge dieses Terms gegenseitig aufheben, womit dieser letzte Term in Gleichung

4 näherungsweise vernachlässigt werden kann. Bei der Optimierung der Faktoren  $s_k$  wurden – bedingt durch die Vernachlässigung dieses Terms – keinerlei Konvergenzprobleme festgestellt, womit diese Näherung gerechtfertigt ist, zumal sie keinen Einfluß auf das Endergebnis hat.

Auf diese Weise wurden in der Vergangenheit die Skalierungsfaktoren für einzelne Moleküle bestimmt und auch bereits zahlreiche Spektren aufgeklärt. Das Dilemma bestand bisher jedoch darin, daß die Berechnung eines IR-Spektrums nur dann möglich war, wenn für das zu untersuchende Molekül auch experimentelle Daten zur Verfügung standen, was z.B. bei reaktiven Zwischenstufen nur selten der Fall ist. Außerdem erforderte das bislang angewandte Verfahren jeweils eine erneute Optimierung der Skalierungsfaktoren, da diese speziell auf das jeweilige Molekül zugeschnitten waren. Das Ziel der vorliegenden Studie war es nun, einen universellen, übertragbaren Satz an Skalierungsfaktoren zu erstellen, der zum einen eine individuelle Neuoptimierung überflüssig macht und darüber hinaus auch die Vorhersage unbekannter Spektren zuläßt. Zu diesem Zweck wurde ein Satz von 20 Molekülen bzw. 347 Fundamentalschwingungen ausgewählt, von denen die überwiegende Anzahl eindeutig experimentell identifiziert ist. Dieser Trainingssatz besteht aus Benzol,<sup>35</sup> Ethen,<sup>36,37</sup> Methanol,<sup>18,38</sup> Formaldehyd,<sup>19</sup> Glyoxal,<sup>19</sup> *t*-Butadien,<sup>19</sup> Acrolein,<sup>19</sup> Dimethylether,<sup>39</sup> Methylamin,<sup>40</sup> Cyclopropan,<sup>41</sup> Propen,<sup>42</sup> Pyridin,<sup>43</sup> Hydrazin,<sup>44</sup> Essigsäure,<sup>45</sup> Azetidin,<sup>46</sup> Acetonitril,<sup>47</sup> Pyrrol,<sup>48</sup> Furan,<sup>49</sup> Ameisensäure<sup>50</sup> und Methylformiat<sup>45</sup> und enthält somit unterschiedlichste Bindungsarten und funktionelle Gruppen. Die anhand dieses Trainingssatzes optimierten Skalierungsfaktoren wurden anschließend an einem zweiten Satz von Molekülen, dem Testsatz, überprüft. Dieser Testsatz, bestehend aus 11 Molekülen oder 309 Fundamentalschwingungen, enthält zudem Struktur motive oder funktionelle Gruppen, die nicht im Trainingssatz enthalten sind. Der Testsatz setzt sich zusammen aus Anilin,<sup>51</sup> Ethanol,<sup>52</sup> Oxetan,<sup>53</sup> *p*-Benzochinon,<sup>54</sup> Nitrobenzol,<sup>55</sup> Phenol,<sup>56</sup> *cis*-Furan-2-aldehyd,<sup>57,58</sup> Benzaldehyd,<sup>59</sup> Benzonitril,<sup>60</sup> Uracil<sup>61–63</sup> und Aceton.<sup>64</sup> Alle Moleküle des Test- und Trainingssatzes wurden auf B-LYP/6-31G\*- und B3-LYP/6-31G\*-Niveau optimiert. Tabelle 2.1 enthält eine Anzahl repräsentativer Strukturparameter.

Tabelle 2.1: Geometrieparameter<sup>a</sup> (in Å und Grad) B-LYP- und B3-LYP-optimierter Moleküle.

Molekül	Koordinate	B-LYP	Fehler	B3-LYP	Fehler	Exp.
Acetonitril	C-C	1.469	0.011	1.461	0.003	1.458
	C-N	1.173	0.016	1.160	0.003	1.157
	C-H	1.102	-0.002	1.094	-0.010	1.104
	C-C-H	110.5	1.00	110.3	0.82	109.5
Propen	C <sub>π</sub> -C <sub>π</sub>	1.344	0.008	1.333	-0.003	1.336
	C <sub>σ</sub> -C <sub>π</sub>	1.511	0.010	1.502	0.001	1.501
	C <sub>σ</sub> -H <sup>b</sup>	1.106	0.008	1.099	0.001	1.098
	C <sub>σ</sub> -H <sup>c</sup>	1.103	0.018	1.095	0.010	1.085
	C <sub>π</sub> -H <sup>c,d</sup>	1.099	0.009	1.091	0.001	1.090
	C <sub>π</sub> -H <sup>c</sup>	1.096	0.005	1.089	-0.003	1.091
	C <sub>π</sub> -H <sup>c</sup>	1.094	0.013	1.087	0.006	1.081
	C-C-C	125.4	1.09	125.3	0.96	124.3
Dimethyl- ether	C-O	1.426	0.016	1.410	0.000	1.410
	C-H <sup>b</sup>	1.111	0.011	1.103	0.003	1.100
	C-H <sup>c</sup>	1.101	0.010	1.093	0.002	1.091
	C-O-C	111.9	0.20	112.4	0.65	111.7
	O-C-H <sup>b</sup>	112.0	1.19	111.8	1.02	110.8
	O-C-H <sup>c</sup>	106.9	-0.30	107.2	0.03	107.2
Benzol	C-C	1.407	0.011	1.396	0.000	1.396
	C-H	1.094	0.011	1.087	0.004	1.083
Furan	C-O	1.381	0.019	1.364	0.002	1.362
	C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub>	1.372	0.011	1.361	0.000	1.361
	C <sub>β</sub> -C' <sub>β</sub>	1.443	0.012	1.436	0.005	1.431
	C <sub>α</sub> -H	1.086	0.011	1.079	0.004	1.075
	C <sub>β</sub> -H	1.088	0.011	1.081	0.004	1.077
	C-O-C	106.5	-0.05	106.8	0.25	106.6
	O-C-C	110.5	-0.24	110.5	-0.18	110.7

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf eine 6-31G\*-Basis. <sup>b</sup> Die Bindung zeigt aus der Symmetrieebene des Moleküls heraus. <sup>c</sup> Gemeint ist die Bindung innerhalb der Symmetrieebene des Moleküls. <sup>d</sup> Die Bindung bezieht sich auf das zentrale Kohlenstoffatom des Propens.

Tabelle 2.1: Geometrieparameter<sup>a</sup> B-LYP und B3-LYP optimierter Moleküle (Fortsetzung).

Molekül	Koordinate	B-LYP	Fehler	B3-LYP	Fehler	Exp.
	C-C-C	106.3	0.24	106.1	0.04	106.1
	O-C-H	115.3	-0.60	115.6	-0.25	115.9
	C' <sub>β</sub> -C <sub>β</sub> -H	127.1	-0.86	127.3	-0.70	128.0
Glyoxal	C-O	1.223	0.021	1.209	0.007	1.202
	C-C	1.537	0.010	1.525	0.002	1.527
	C-H	1.119	0.010	1.109	0.000	1.109
	C-C-O	121.8	0.65	121.5	0.35	121.2
	H-C-O	123.9	0.55	123.8	0.45	123.4

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf eine 6-31G\*-Basis.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Johnson *et al.*<sup>30</sup> ist erkennbar, daß das B-LYP-Funktional systematisch zu lange Bindungen liefert. Dieser Effekt betrifft insbesondere die C-H-Bindungslängen. Da zu lang berechnete Bindungen zu kleine Kraftkonstanten zur Folge haben, sind auch die dazugehörigen Frequenzen zu klein. Das erklärt den Effekt, daß die harmonischen B-LYP-Frequenzen, die an sich deutlich größer sein müßten als die experimentellen anharmonischen, diesen sehr ähnlich sind. Für das B3-LYP-Funktional sind diese Abweichungen deutlich kleiner, obwohl eine schwache Tendenz, die Bindungslängen zu überschätzen, auch hier erkennbar ist. Jedoch liegt die mittlere Abweichung unter 0.005 Å und somit in der gleichen Größenordnung wie der Fehlerbalken der experimentellen Daten ( $r_e$ ) für vielatomige Moleküle. Die Abweichungen für Bindungswinkel liegen für beide Funktionale unterhalb einem Grad.

In einem ersten Schritt zur Bestimmung der Skalierungsfaktoren wurden die unskalierten Frequenzen analytisch berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Die experimentellen Frequenzen wurden nicht aus Datenbanken entnommen, sondern aus der Originalliteratur, um so zu vermeiden, daß Fehlinterpretationen oder Unsicherheiten in den Experimenten nicht in die Optimierung

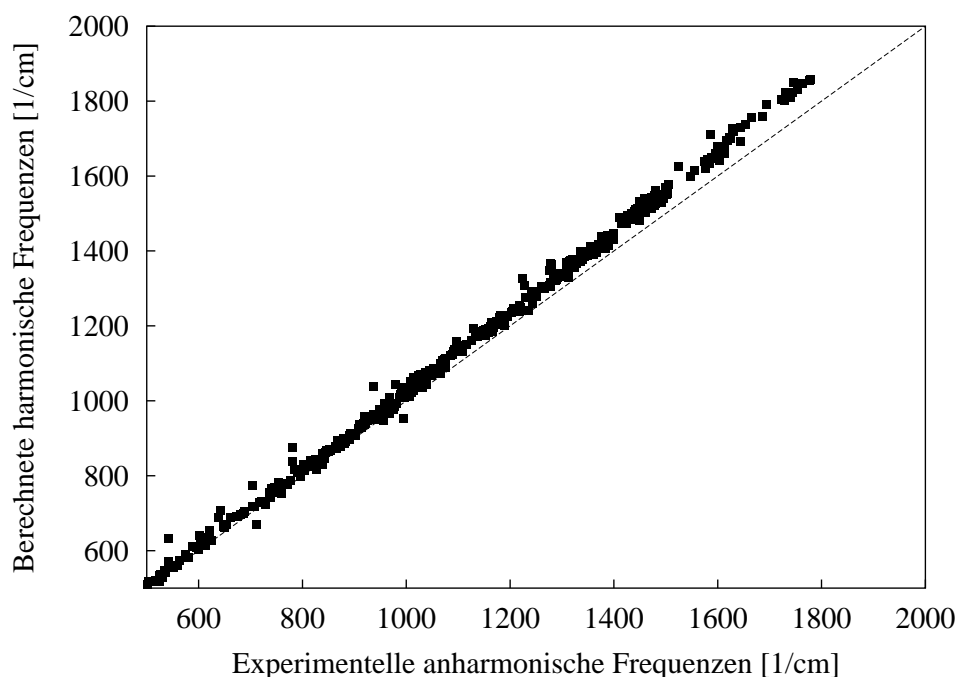


Abbildung 2.1: Korrelation zwischen berechneten unskalierten harmonischen B3-LYP/6-31G\*-Frequenzen und experimentellen anharmonischen Frequenzen.

der Skalierungsfaktoren einfließen. So wurde beispielsweise die Wellenzahl der CH-Deformationsschwingung des Acroleins nicht berücksichtigt, da sie experimentell nicht beobachtet, sondern nur über Brands Produktregel<sup>65</sup> mit  $980\text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt wurde.<sup>19</sup> Weitere Unsicherheiten zeigten beispielsweise die symmetrische CH-Streckschwingung in *t*-Butadien<sup>19</sup> bei  $2985\text{ cm}^{-1}$  oder die A''-Schwingungen des Methylamins bei  $972$  und  $1335\text{ cm}^{-1}$ .<sup>40</sup> Die meisten dieser nicht berücksichtigten Frequenzen entsprechen Torsionen oder CH-Streckschwingungen, die sehr häufig mit Unsicherheiten behaftet sind. Ein Korrelationsdiagramm, in dem die berechneten B3-LYP-Frequenzen gegen die experimentellen Daten aufgetragen sind, ist in Abbildung 2.1 für den Fingerprint-Bereich dargestellt. Die Überschätzung der anharmonischen experimentellen Frequenzen durch die harmonisch berechneten liegt für das B3-LYP-Funktional bei weniger als 4 Prozent. Die größten Abweichungen liegen bei Deformationsschwingungen vor, bei denen das Zentralatom einsame Elektronenpaare besitzt und Bindungen zu Wasserstoffatomen ausbildet. Beispiele dafür sind die COH-Deformation der Ameisensäure bei  $1223\text{ cm}^{-1}$  oder die NH<sub>2</sub>-Schwingung des



Tabelle 2.2: Basissatzeffekte der harmonischen Kraftkonstanten von Wasser, Ammoniak und Methan.<sup>a</sup>

		6-31G*	6-31G**	6-311G(2df,p)	Exp.		
H <sub>2</sub> O	F <sub>r</sub>	8.030	8.757	8.327	8.454		
	F <sub>rr</sub>	-0.134	-0.113	-0.074	-0.101		
	F <sub>α</sub>	0.775	0.695	0.708	0.697		
	F <sub>rα</sub>	0.256	0.268	0.266	0.237		
NH <sub>3</sub>	F <sub>r</sub>	6.908	7.002	6.935	7.05	±	0.13
	F <sub>rr</sub>	-0.044	-0.040	-0.017	0.01	±	0.19
	F <sub>α</sub> (A <sub>1</sub> )	0.571	0.532	0.527	0.532	±	0.02
	F <sub>α</sub> (E)	0.733	0.703	0.686	0.665	±	0.01
	F <sub>rα</sub> (E)	-0.149	-0.154	-0.156	-0.142	±	0.03
CH <sub>4</sub>	F <sub>r</sub>	5.177	5.171	5.086	5.392	±	0.01
	F <sub>rr</sub>	0.036	0.031	0.041	0.014	±	0.01
	F <sub>α</sub> (E)	0.581	0.570	0.555	0.584	±	0.01
	F <sub>α</sub> (F <sub>2</sub> )	0.538	0.525	0.513	0.548	±	0.01
	F <sub>rα</sub> (F <sub>2</sub> )	0.100	0.100	0.103	0.110	±	0.01

<sup>a</sup> Kraftkonstanten in aJ/Å<sup>2</sup>, aJ/(Å rad) und aJ/rad<sup>2</sup>. Alle Angaben beziehen sich auf das B3-LYP-Funktional.

Hydrazins nahe 1600 cm<sup>-1</sup>. Die Hauptursache dafür muß darin gesehen werden, daß die 6-31G\*-Basis Probleme in der Beschreibung der NH<sub>2</sub>- oder OH-Gruppe zeigt. Um diesen Effekt zu überprüfen, wurden die harmonischen Kraftkonstanten für H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> wiederum unter Verwendung des B3-LYP-Funktional, aber mit unterschiedlichen Basissätzen berechnet. Dieser Vergleich ist in Tabelle 2.2 wiedergegeben. Es ist erkennbar, daß das B3-LYP-Funktional in Kombination mit einer *triple-ζ*-Basis (6-311G(2df,p)) sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt. Das heißt, die Ursache für die Abweichungen ist keinesfalls in dem Funktional selbst zu suchen. In den 6-31G\*-Rechnungen sind die Deformationskonstanten für Wasser und Ammoniak deutlich zu groß. Dieser Effekt wird im wesentlichen

Tabelle 2.3: RMS-Fehler<sup>a</sup> (in  $\text{cm}^{-1}$ ) berechneter harmonischer Frequenzen des Trainingssatzes in Abhängigkeit von der Skalierungsmethode.

Funktional	Skalierung	Wellenzahlen			
		0-500	500-2500	2500-4000	0-4000
B-LYP	Keine	22.0	22.1	46.5	29.6
	Einfach	22.4	22.5	35.8	26.2
	SQM	16.4	13.9	30.1	19.1
B3-LYP	Keine	20.3	45.8	131.7	74.1
	Einfach	19.0	17.0	22.2	18.5
	SQM	12.5	10.8	17.7	12.8

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis.

durch eine zusätzliche Polarisationsfunktion am Wasserstoff (6-31G\*\*) bereinigt. Im Methan ist dieses Verhalten nicht zu beobachten. Insofern ist die 6-31G\*\*-Basis prinzipiell der 6-31G\*-Basis für solche Betrachtungen vorzuziehen. Letztere Basis wurde aber vor allem wegen ihrer Popularität ausgewählt, die darin begründet ist, weil die 6-31G\*-Basis einen Kompromiß zwischen Genauigkeit und Anwendbarkeit auf große Moleküle darstellt. Außerdem waren mit der 6-31G\*-Basis die rechentechnischen Möglichkeiten weitgehend ausgeschöpft. Betrachtet man den RMS-Fehler aller Fundamentalschwingungen im Bereich von 0 bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , so erhält man einen Wert von  $29.6 \text{ cm}^{-1}$  für B-LYP und  $74.1 \text{ cm}^{-1}$  für B3-LYP. Die bessere Übereinstimmung für das B-LYP-Funktional konnte bereits oben durch die Überschätzung der Bindungslängen erklärt werden. Die Fehler der beiden Funktionale für die drei spektralen Bereiche von 0 bis  $500 \text{ cm}^{-1}$ , von  $500$  bis  $2500 \text{ cm}^{-1}$  und von  $2500$  bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  sind in Tabelle 2.3 gezeigt.

Als zweiter Schritt wurde ein einzelner Skalierungsfaktor für alle Kraftkonstanten bestimmt. Diese Vorgehensweise ist als Spezialfall der SQM-Methode anzusehen, da die Anzahl der zu optimierenden Parameter lediglich auf einen reduziert wurde und somit alle Kraftkonstanten mit dem gleichen Faktor justiert werden. Der Faktor

für die Skalierung der Kraftkonstanten beträgt für B-LYP 0.990 und für B3-LYP 0.928. Das entspricht einer Skalierung der Frequenzen von 0.995 für B-LYP und 0.963 für B3-LYP. Ein Vergleich dieser Werte mit den Frequenzskalierungsfaktoren für RHF/6-31G\* (0.89) oder MP2/6-31G\* (0.95) zeigt, daß die DFT-Rechnungen weniger korrigiert werden müssen. Der RMS-Fehler für B-LYP liegt nach einfacher Skalierung bei  $26.2 \text{ cm}^{-1}$  und für B3-LYP bei  $18.5 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus wird deutlich, daß sich die B-LYP-Frequenzen nur schlecht skalieren lassen, wohingegen der Fehler der B3-LYP-Rechnungen erheblich systematischer ist. Die Abweichungen für die drei spektralen Bereiche sind ebenfalls in Tabelle 2.3 gezeigt. Die Verbesserung für B-LYP liegt allein im Bereich von 2500 bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , während die Frequenzen im Fingerprint-Bereich durch die Skalierung sogar verschlechtert werden. Beim B3-LYP-Funktional sorgt die Skalierung dafür, daß der bereichsabhängige Fehler nahezu unabhängig vom Absolutwert der Frequenz wird, er liegt nahezu konstant bei  $20 \text{ cm}^{-1}$ .

In einem dritten Schritt wurden insgesamt 11 Koordinatentypen definiert, für die jeweils ein Skalierungsfaktor gefunden werden mußte. Die Gruppierung der Koordinaten ist in den meisten Fällen eindeutig, obwohl sie natürlich allein von chemischer Intuition getrieben ist. Völlig andere Gruppierungen sind gleichermaßen vorstellbar. Aufgrund der oben geschilderten Probleme mit der 6-31G\*-Basis war es notwendig, die  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingungen und die XOH-, XNH-Schwingungen ( $\text{X}=\text{C},\text{N},\text{O}$ ) separat zu betrachten und ihnen jeweils einen eigenen Skalierungsfaktor zuzuordnen. Die Koordinatentypen und die ihnen zugeordneten Faktoren sind in Tabelle 2.4 gezeigt. Unter Verwendung dieser Faktoren konnte der RMS-Fehler auf  $19.1 \text{ cm}^{-1}$  für B-LYP und  $12.8 \text{ cm}^{-1}$  für B3-LYP abgesenkt werden. Die Aufspaltung des Fehlers in die spektralen Bereiche (Tabelle 2.3) zeigt, daß hierdurch auch für B-LYP der Fehler im Fingerprint-Bereich stark reduziert werden konnte. Jedoch liegen die Fehler für B3-LYP in allen Bereichen weit unter denen für das B-LYP-Funktional. Es ist ebenfalls erkennbar, daß die SQM-Technik der einfachen Skalierung deutlich überlegen ist und zu einer Verbesserung um einen Faktor 1.6 im Fingerprint-Bereich führt. Für die zuverlässige Interpretation von IR-Spektren ist neben einem geringen RMS-Fehler aber auch eine Begrenzung der Anzahl der stark abweichenden

Tabelle 2.4: Skalierungsfaktoren<sup>a</sup> des Trainingssatzes für unterschiedliche interne Koordinaten.

Koordinatentyp	B-LYP	B3-LYP
X-Y <sup>b</sup> -Bindungen	1.007	0.922
X-H-Bindungen	0.977	0.920
XY-Z-Winkel	1.052	0.990
XY-H-Winkel	1.005	0.950
H-X-H-Winkel	0.964	0.915
Diederwinkel aus der Molekülebene heraus <sup>c</sup>	1.072	0.976
NH <sub>2</sub> -Deformationen ( <i>Wagging</i> )	0.834	0.806
XO-H-, XN-H-Winkel	0.980	0.876
Diederwinkel konjugierter Systeme	0.990	0.935
Diederwinkel einfach gebundener Systeme	0.869	0.831
Lineare Deformationen	0.986	0.913

<sup>a</sup> Bezüglich einer 6-31G\*-Basis. <sup>b</sup> X, Y und Z kennzeichnen beliebige Atome außer Wasserstoffatomen. <sup>c</sup> *Out of Plane Modes*.

Frequenzen von Bedeutung. In Abbildung 2.2 ist daher ein Korrelationsdiagramm der SQM-skalierten Frequenzen dargestellt. Die Graphik zeigt, daß auch die Anzahl stark fehlerbehafteter Frequenzen signifikant reduziert wurde. Die größten Fehler treten unabhängig vom Funktional generell im Bereich von 2500 bis 4000 cm<sup>-1</sup> auf. Das kann zum einen auf die Unsicherheit der experimentellen Zuordnungen in diesem Bereich zurückgeführt werden, zum anderen aber auch auf Fermi-Resonanzen, die nicht durch Skalierung korrigiert werden können. Alle bisher vorgestellten Fehler beziehen sich auf den Trainingssatz. Das ist jedoch kein eindeutiger Test, da die Fehler für die Moleküle dieses Satzes explizit minimiert wurden. Aussagekräftiger ist es, die optimierten Skalierungsfaktoren auf den Testsatz anzuwenden. Ebenso wie im Trainingssatz wurden einige Frequenzen des Testsatzes eliminiert, sofern ihre Zuordnung nicht eindeutig war. Als Beispiele seien die  $\alpha$ -Deformation (*Rocking*)<sup>b</sup>

<sup>b</sup>Da es in der deutschen Sprache keine verbindliche Nomenklatur zur Charakterisierung molekularer Schwingungen gibt, wurde in dieser Arbeit in Zweifelsfällen der englische Terminus ergänzt.

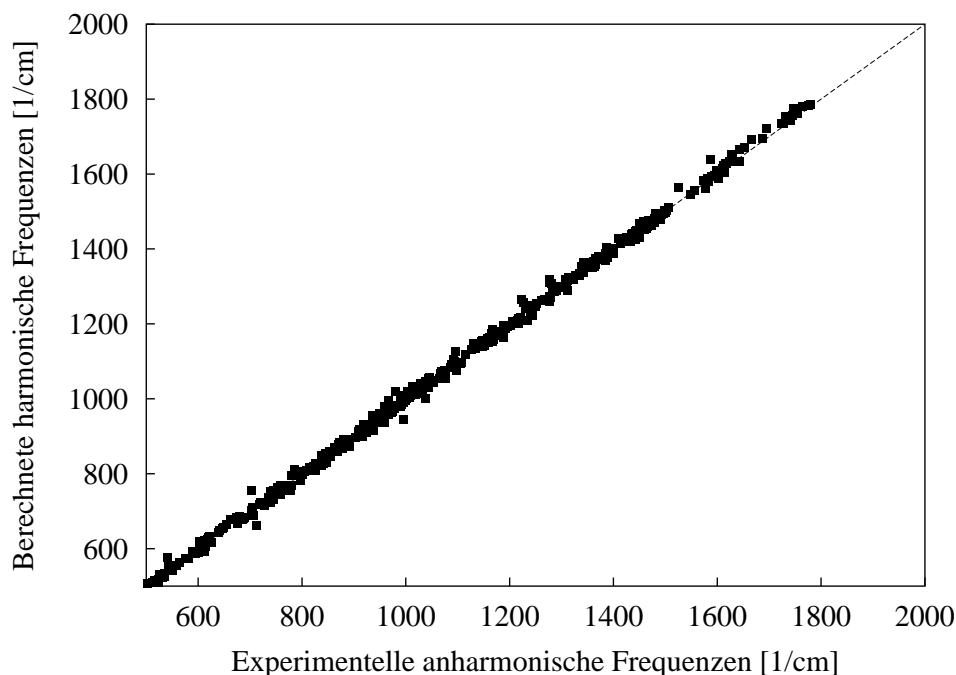


Abbildung 2.2: Korrelation zwischen skalierten harmonischen B3-LYP/6-31G\*-Frequenzen und experimentellen anharmonischen Frequenzen.

des Oxetans<sup>53</sup> bei  $840\text{ cm}^{-1}$  und die CH-Streckschwingung des Uracils<sup>61-63</sup> bei  $3084\text{ cm}^{-1}$  genannt. Tabelle 2.5 zeigt die Abweichungen der Frequenzen des Testsatzes in den drei spektralen Bereichen. Es wird deutlich, daß die Fehler sehr ähnlich sind und die Skalierungsfaktoren somit auf andere Moleküle als die, die im Trainingssatz enthalten sind, übertragen werden können. Das ist insofern bemerkenswert, da die Moleküle des Testsatzes, wie oben bereits erwähnt, auch andere funktionelle Gruppen enthalten als die des Trainingssatzes.

In einem letzten Test wurde die Stabilität der Faktoren getestet, indem der Trainingssatz um die Moleküle des Testsatzes erweitert (das entspricht 644 Frequenzen) und die Veränderung der Faktoren betrachtet wurde. Dieser neue Satz Skalierungsfaktoren geht aus Tabelle 2.6 hervor. Die meisten dieser Faktoren sind nahezu identisch mit denen in Tabelle 2.4. Die größten Abweichungen sind bei  $\text{NH}_2$ -Schwingungen und den Torsionen einfach gebundener Systeme zu beobachten. Die Ursache hierfür ist, daß der Testsatz deutlich mehr aromatische Moleküle als

Tabelle 2.5: RMS-Fehler<sup>a</sup> (in  $\text{cm}^{-1}$ ) berechneter harmonischer Frequenzen des Testsatzes in Abhängigkeit von der Skalierungsmethode.

Funktional	Skalierung	Wellenzahlen			
		0-500	500-2500	2500-4000	0-4000
B-LYP	Keine	20.9	20.2	52.7	28.6
	Einfach	21.2	22.8	41.9	26.9
	SQM	14.8	13.7	35.0	19.2
B3-LYP	Keine	18.7	39.7	136.3	65.9
	Einfach	18.3	17.5	27.5	19.7
	SQM	9.4	12.4	13.9	12.6

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis.

der Trainingsatz enthält und außerdem vergleichsweise wenige Moleküle das  $\text{NH}_2$ -Strukturmotiv aufweisen, wodurch der Einfluß einzelner Moleküle stärker ins Gewicht fällt und die Skalierungsfaktoren somit auch stärker beeinflusst werden. Der RMS-Fehler beträgt im Bereich von 0 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  19.1  $\text{cm}^{-1}$  für B-LYP und 13.4  $\text{cm}^{-1}$  für B3-LYP. Ein Vergleich dieser Werte mit denen der Skalierungsfaktoren aus Tabelle 2.4 (19.1  $\text{cm}^{-1}$  und 12.8  $\text{cm}^{-1}$ ) ergibt keine qualitativen Unterschiede. Abweichungen sind im Einzelfall aber möglich.

Die Leistungsfähigkeit der Methode soll am Beispiel des Anilins kurz demonstriert werden, weitere Anwendungen sind im Unterkapitel 2.2 gegeben. Bedingt durch die extrem anharmonische  $\text{NH}_2$ -Schwingung bei 541  $\text{cm}^{-1}$  (Experiment) stellt dieses Molekül im Vergleich zu den einfacheren starren Molekülen eine Herausforderung an die Methode dar. Evans und Mitarbeiter<sup>51</sup> haben die IR-Spektren des Anilins und die deuterierten Analoge bereits 1960 in der Gasphase und in Lösung gemessen und analysierten anhand dieser Spektren die Fundamentalschwingungen. Niu *et al.*<sup>66</sup> haben das Spektrum des Anilins auf RHF/4-21G-Niveau in Kombination mit der herkömmlichen SQM-Technik berechnet und einige Schwingungen im Vergleich zu Evans<sup>51</sup> umgedeutet. Anilin ist ein Molekül des Testsatzes und soll hier lediglich

Tabelle 2.6: Skalierungsfaktoren<sup>a</sup> des Trainings- und Testsatzes für unterschiedliche interne Koordinaten.

Koordinatentyp	B-LYP	B3-LYP
X-Y <sup>b</sup> -Bindungen	1.013	0.923
X-H-Bindungen	0.976	0.919
XY-Z-Winkel	1.057	0.995
XY-H-Winkel	1.002	0.951
H-X-H-Winkel	0.963	0.913
Diederwinkel aus der Molekülebene heraus <sup>c</sup>	1.062	0.975
NH <sub>2</sub> -Deformationen ( <i>Wagging</i> )	0.808	0.788
XO-H-, XN-H-Winkel	0.985	0.887
Diederwinkel konjugierter Systeme	1.002	0.942
Diederwinkel einfach gebundener Systeme	0.819	0.796
Lineare Deformationen	0.973	0.900

<sup>a</sup> Bezüglich einer 6-31G\*-Basis. <sup>b</sup> X, Y und Z kennzeichnen beliebige Atome außer Wasserstoffatomen. <sup>c</sup> *Out of Plane Modes*.

mit dem B3-LYP-Funktional untersucht werden. Ein Vergleich des experimentellen und des hier berechneten Spektrums ist in Tabelle 2.7 gegeben. Im Fingerprint-Bereich zwischen 700 und 1600 cm<sup>-1</sup> sowie im Bereich der CH-Streckschwingungen stimmen die berechneten Frequenzen im wesentlichen mit den experimentellen Daten überein. Die größten Abweichungen liegen erwartungsgemäß bei solche Banden vor, die mit der stark anharmonischen NH<sub>2</sub>-Schwingung assoziiert sind. Sowohl der Schwingungsgrundzustand als auch der Zustand des ersten Schwingungsniveaus werden durch ein Potential mit einem Doppelminimum beschrieben. Eine starke Bande des Gasphasenspektrums bei 660 cm<sup>-1</sup> ist nur eine Komponente davon, die dem Übergang 1 → 3 bzw. 0<sup>-</sup> → 1<sup>-</sup> entspricht. Folglich bedarf eine zufriedenstellende Beschreibung dieser Schwingung einer anharmonischen Analyse. Der experimentelle Wert, der in Tabelle 2.7 angegeben wurde, ist der Mittelwert der Übergänge 1 → 3 und 0 → 2. Eine mittelstarke Bande bei 1100 cm<sup>-1</sup> im Gasphasenspektrum kann weder im berechneten Spektrum noch in den experimentellen Spektren in der flüssi-

gen Phase oder in Lösung nachgewiesen werden. Es ist somit sehr wahrscheinlich, daß diese Bande einem höheren Übergang der  $\text{NH}_2$ -Fundamentalschwingung entspricht. Die Position dieser Schwingung weist eine hohe Übereinstimmung mit dem von Quack und Stockburger<sup>67</sup> abgeschätzten Übergang  $0 \rightarrow 4$  bzw.  $0^+ \rightarrow 2^+$  bei  $1086 \text{ cm}^{-1}$  auf.

Tabelle 2.7: B3-LYP/6-31G\*-berechnete und experimentelle<sup>a</sup> Frequenzen und Intensitäten des Anilins.

Zuordnung	ID	Exp.	SQM	$\Delta$	Intens.	Unskal.
Ringtorsion	A'	233	217.7	-15.3	5.5	224.7
$\text{NH}_2$ -Torsion	A''	277	260.7	-16.3	22.7	285.9
CN-Deformation ( <i>Rocking</i> )	A''	390	380.5	-9.5	0.2	383.5
Ringtorsion	A''	415	402.9	-12.1	0.3	418.1
CN-Deformation, Ringtorsion	A'	501	492.9	-8.1	84.3	508.9
Ringdeformation	A'	526	529.8	3.8	9.7	536.9
$\text{NH}_2$ -Deformation ( <i>Wagging</i> )	A'	(541)	576.7	35.3	270.9	632.4
Ringdeformation	A''	619	630.2	11.2	0.3	635.9
Ringtorsion	A'	689	682.5	-6.5	6.7	704.6
CH-Biegeschwingung	A'	747	752.4	5.4	70.4	763.9
CN-Streckschwingung	A'	808	809.7	1.7	2.9	835.5
CH-Biegeschwingung	A''	823	817.9	-5.1	0.1	827.3
CH-Biegeschwingung	A'	874	869.7	-4.3	9.6	878.5
CH-Biegeschwingung	A''	957	938.9	-18.1	0.0	947.4
CH-Biegeschwingung	A'	968	968.3	0.3	0.3	975.0
Ringdeformation	A'	996	994.4	-1.6	2.4	1012.0
Ringdeformation ( <i>Breathing</i> )	A'	1028	1020.7	-7.3	1.1	1057.5
$\text{NH}_2$ -Deformation ( <i>Rocking</i> )	A''	1054	1044.9	-9.1	2.4	1079.8
$\text{NH}_2$ -Deformation	A''	1115	1117.2	2.2	2.8	1150.8

<sup>a</sup> Die experimentellen Werte beziehen sich auf Referenz [51]. Da nicht für alle Schwingungen Gasphasenwerte verfügbar waren, sind hier experimentelle Frequenzen aus Messungen in Lösung angegeben. Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und Intensitäten in  $\text{km/mol}$ .



Tabelle 2.7: B3-LYP/6-31G\*-berechnete und experimentelle<sup>a</sup> Frequenzen und Intensitäten des Anilins (Fortsetzung).

Zuordnung	ID	Exp.	SQM	$\Delta\nu_i$	Intens.	Unskal.
CH-Biegeschwingung	A''	1152	1156.5	4.5	2.2	1189.9
CH-Biegeschwingung	A'	1173	1176.5	3.5	7.9	1211.7
CN-Streckschwingung	A'	1278	1271.1	-6.9	60.1	1316.4
Ring-Streckschwingung	A''	1308	1318.6	10.6	7.5	1368.9
CH-Biegeschwingung	A''	1340	1343.3	3.3	0.2	1377.8
Ring-Streckschwingung	A''	1468	1474.9	6.9	2.0	1519.7
CH-Biegeschwingung	A'	1503	1503.2	0.2	52.2	1552.2
Ring-Streckschwingung	A''	1590	1593.5	3.5	4.5	1647.1
Ring-Streckschwingung	A'	1603	1608.5	5.5	10.5	1668.4
NH <sub>2</sub> -Scherenschwingung	A'	1618	1627.1	9.1	136.2	1695.4
CH-Streckschwingung	A''	3025	3039.9	14.9	5.7	3170.1
CH-Streckschwingung	A'	3037	3038.7	1.7	20.1	3169.0
CH-Streckschwingung	A'	3053	3055.2	2.2	4.1	3168.1
CH-Streckschwingung	A'	3072	3060.7	-11.3	19.3	3209.5
CH-Streckschwingung	A''	3088	3077.6	-10.4	47.3	3191.8
NH-Streckschwingung	A'	3418	3399.8	-18.2	9.5	3545.6
NH-Streckschwingung	A''	3500	3493.8	-6.2	-7.2	3643.6

<sup>a</sup> Die experimentellen Werte beziehen sich auf Referenz [51]. Da nicht für alle Schwingungen Gasphasenwerte verfügbar waren, sind hier experimentelle Frequenzen aus Messungen in Lösung angegeben. Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und Intensitäten in  $\text{km/mol}$ .

Die berechnete Frequenz von  $261 \text{ cm}^{-1}$  für die NH<sub>2</sub>-Torsion ist in guter Übereinstimmung mit der Zuordnung von Larsen *et al.*<sup>68</sup> ( $277 \text{ cm}^{-1}$ ) und liegt deutlich über dem Wert von Evans<sup>51</sup> ( $216 \text{ cm}^{-1}$ ), der diese Bande über einen fragwürdigen Oberton bei  $420 \text{ cm}^{-1}$  abgeleitet hat. Eine Zuordnung der dicht beieinander liegenden Frequenzen bei  $808$  und  $823 \text{ cm}^{-1}$  kann nicht definitiv getroffen werden. Die

eine Schwingung stellt eine Kombination aus einer CN-Streckschwingung und einer Streckung des Ringsystems dar, die andere ist eine CH-Deformation aus der Ringebene heraus. Beide Banden sind vergleichsweise schwach im Infrarot-Spektrum und mehr oder weniger gleich stark im Ramanspektrum. Die berechneten Werte (810 und 818  $\text{cm}^{-1}$ ) unterstützen die ursprüngliche Zuordnung von Evans.<sup>51</sup> Die hier durchgeführten Rechnungen unterscheiden sich erheblich von denen von Niu *et al.*<sup>66</sup> Diese Autoren ordnen auf Basis ihrer quantenchemischen Rechnungen und – im Widerspruch zu Evans<sup>51</sup> – die sehr schwache Kombinationsbande einer CH-Biegeschwingung in der Ringebene zu. Die in der vorliegenden Studie ermittelten Daten unterstützen jedoch eindeutig die ursprüngliche Zuordnung von Evans.<sup>51</sup> Der Unterschied zwischen den beiden Rechnungen könnte damit erklärt werden, daß Niu *et al.*<sup>66</sup> die Kraftkonstanten *per Hand* durch numerische Differentiation der Energiegradienten einfacher RHF-Rechnungen erhalten haben. Eine weitere, kleine Unstimmigkeit betrifft die sehr schwache Fundamentalschwingung im Bereich von 1330  $\text{cm}^{-1}$ . Mit hoher Wahrscheinlichkeit stimmt die berechnete Bande mit der experimentellen bei 1340  $\text{cm}^{-1}$  überein und nicht mit der bei 1324  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.2 Ausgewählte Anwendungen berechneter IR-Spektren

### 2.2.1 Isomerentrennung mit Hilfe molekularer IR-Spektren - Polychlorierte Dibenzodioxine

Die experimentelle Untersuchung polychlorierter Dibenzodioxine und verwandter Substanzen ist sehr aufwendig, da sich diese Substanzklasse durch eine extreme Toxizität auszeichnet.<sup>69</sup> Darin liegt gleichzeitig das rege Interesse an diesen Umweltgiften begründet. Die Trennung der verschiedenen Isomere ist von essentieller Bedeutung, da sie sich in der Toxizität sehr stark unterscheiden.<sup>70</sup> Eine der wichtigsten analytischen Methoden zur Trennung der zahlreichen Isomere ist die Gaschromatographie in Kombination mit FT-IR-Messungen.<sup>71</sup> Einige sehr exakte Matrix-FT-IR-Spektren dieser Substanzen wurden von Gurka und Mitarbeitern gemessen.<sup>72,73</sup> Eine empirische Zuordnung der wichtigsten Banden wurde später von Grainger *et al.*<sup>74</sup> versucht, wobei starke dynamische Kopplungen zwischen den Freiheitsgraden die Identifizierung sehr erschwerten. Insofern stellen die in Kapitel 2 vorgestellten Skalierungsfaktoren in Kombination mit der SQM-Methode eine ideale Ausgangsposition dar, um die Spektren einzelner Isomere nicht nur zu analysieren, sondern um sie auch voneinander zu unterscheiden. Da die Skalierungsfaktoren für das B3-LYP-Funktional und für die 6-31G\*-Basis entwickelt wurden, basiert auch die vorliegende Studie auf dieser Kombination. Es sollen hier exemplarisch vier Isomere der tetrachlorierten Dibenzodioxine (TCDD) untersucht werden, nämlich 2,3,7,8-TCDD, 1,4,6,9-TCDD, 1,3,7,8-TCDD und 1,4,7,8-TCDD.

Die berechneten Strukturen dieser vier Substanzen sind planar und ermöglichen so die Ausnutzung molekularer Symmetrien. Für 2,3,7,8-TCDD liegt auch eine Röntgenstruktur vor,<sup>75</sup> die einen direkten Vergleich der Geometrien erlaubt. Allerdings zeigen die beiden Moleküle in der Einheitszelle keine  $D_{2h}$ -Symmetrie wie in den Rechnungen, sondern sind schmetterlingsartig gewinkelt, wobei der Winkel nur unwesentlich von  $180^\circ$  Grad abweicht (vgl. Abbildung 2.3). Die Rechnungen zeigen sehr niedrige harmonische Frequenzen für diese schmetterlingsartige Klappschwingung (19 bis  $29\text{ cm}^{-1}$  für die 4 Isomere) und bestätigen so die Flexibilität der Moleküle entlang dieser Koordinate. Um nun einen unmittelbaren Vergleich der berechneten  $D_{2h}$ -Struktur mit den beiden experimentellen Strukturen zu ermögli-

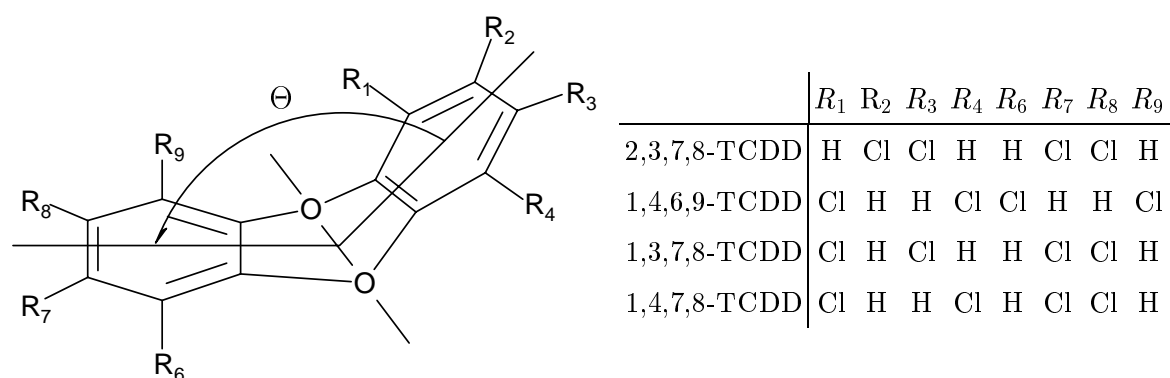


Abbildung 2.3: Definition der tetrachlorierten Dibenzodioxine.

chen, wurde der Mittelwert der betrachteten Geometrieparameter bestimmt. Der Vergleich der wichtigsten Parameter ist in Tabelle 2.8 wiedergegeben. Wenn auch die berechneten Bindungen konsistent länger sind als die experimentell bestimmten, so ist die allgemeine Übereinstimmung der Strukturparameter doch sehr hoch. Auffallend ist allerdings der um  $0.017 \text{ \AA}$  zu lang berechnete C-Cl-Abstand. Das ist ein allgemeiner Trend, der in Dichtefunktionalrechnungen beobachtet werden kann und von Altmann *et al.* systematisch untersucht wurde.<sup>76,77</sup> Er wird gegenwärtig damit erklärt, daß DFT-Methoden Dispersionswechselwirkungen unzureichend oder gar nicht erfassen.<sup>25</sup> Dieses Problem hat jedoch keinerlei Auswirkungen auf die berechneten IR-Spektren, weil der Skalierungsfaktor für die C-Cl-Streckschwingungen diesen Artefakt kompensiert. Da der Satz übertragbarer Skalierungsfaktoren Chloratome nicht explizit berücksichtigt, diese aufgrund ihrer Masse jedoch sicherlich ein anderes Verhalten zeigen als Sauerstoffatome etc., wurde ein weiterer Skalierungsfaktor spe-

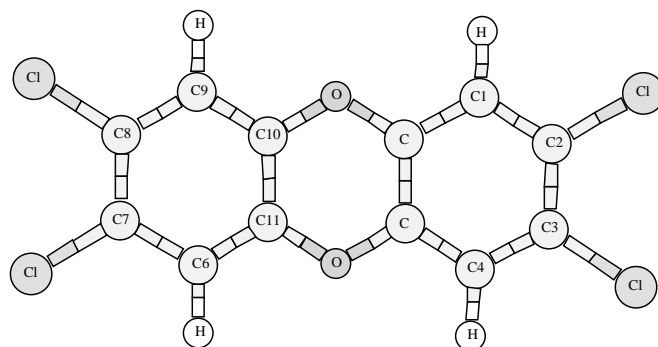


Abbildung 2.4: Atomnumerierung des 2,3,7,8-TCDDs.

Tabelle 2.8: Bindungslängen<sup>a</sup> und Winkel für 2,3,7,8-TCDD.

Parameter	B3-LYP	Exp.	Parameter	B3-LYP	Exp.
C-O	1.378	1.378	C-O-C	116.1	115.6
C-H	1.084	(1.01)	H-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	120.6	120.0
C-Cl	1.745	1.728	Cl-C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	121.8	121.2
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.398	1.382			
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.400	1.388			
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1.387	1.376			
C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	1.399	1.387			

<sup>a</sup> Bindungslängen in Å und Winkel in Grad. Alle Angaben beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis.

ziell für C-Cl-Bindungen bestimmt. Der Faktor wurde gemäß dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Verfahren ermittelt und hat einen Wert von 1.017. Als Referenzmoleküle dienten 1,1-Dichlorethen, alle Konformere des 1,4-Dichlor-*trans*-butadiens, Chlorbenzol sowie *ortho*- und *meta*-Dichlorbenzol. Die harmonischen Frequenzen und die berechneten IR-Intensitäten für die beiden TCDD-Isomere in D<sub>2h</sub>-Symmetrie und das 1,3,7,8-Isomere mit C<sub>s</sub>-Symmetrie sind in Tabelle 2.9 zusammengefaßt.

Tabelle 2.9: Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten<sup>a</sup> für 2,3,7,8-TCDD, 1,4,6,9-TCDD und 1,3,7,8-TCDD.

Nr. ID	2,3,7,8-TCDD			1,4,6,9-TCDD				1,3,7,8-TCDD			
	SQM	Int.	Exp.	ID	SQM	Int.	Exp.	ID	SQM	Int.	Exp.
1. B <sub>3u</sub>	19.2	0.1		B <sub>3u</sub>	28.8	1.5		A''	19.8	0.0	
2. A <sub>u</sub>	48.0	0.0		A <sub>u</sub>	38.5	0.0		A''	46.1	0.0	
3. B <sub>2g</sub>	110.1	0.0		B <sub>1g</sub>	95.1	0.0		A'	105.1	0.0	
4. B <sub>1u</sub>	110.8	0.1		B <sub>3u</sub>	98.6	1.3		A''	119.4	0.1	
5. B <sub>1g</sub>	134.3	0.0		B <sub>1u</sub>	99.1	0.3		A''	120.6	0.1	
6. B <sub>3u</sub>	168.3	1.9		A <sub>g</sub>	152.7	0.0		A'	140.8	0.0	

<sup>a</sup> Experimentelle Intensitäten: ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittel, st=stark, bs=besonders stark. Frequenzen sind in cm<sup>-1</sup> und Intensitäten in km/mol angegeben. Die berechneten Daten beziehen sich auf das B3-LYP-Funktional und die 6-31G\*-Basis.

Tabelle 2.9: Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten<sup>a</sup> für 2,3,7,8-TCDD, 1,4,6,9-TCDD und 1,3,7,8-TCDD (Fortsetzung)

Nr.	2,3,7,8-TCDD			1,4,6,9-TCDD				1,3,7,8-TCDD				
	ID	SQM	Int.	Exp.	ID	SQM	Int.	Exp.	ID	SQM	Int.	Exp.
7.	A <sub>g</sub>	182.9	0.0		B <sub>3g</sub>	174.4	0.0		A''	158.4	1.7	
8.	B <sub>2u</sub>	198.2	0.2		B <sub>2g</sub>	182.1	0.0		A'	192.3	0.3	
9.	A <sub>u</sub>	216.4	0.0		B <sub>2u</sub>	219.4	0.8		A''	198.3	0.1	
10.	B <sub>3g</sub>	227.5	0.0		B <sub>1g</sub>	267.0	0.0		A'	213.6	0.2	
11.	A <sub>g</sub>	253.8	0.0		B <sub>3u</sub>	293.6	0.0		A''	220.0	0.2	
12.	B <sub>2g</sub>	277.2	0.0		A <sub>u</sub>	299.3	0.0		A'	262.6	0.0	
13.	B <sub>1u</sub>	326.3	0.1		B <sub>2g</sub>	308.9	0.0		A'	333.2	0.2	
14.	B <sub>1g</sub>	372.4	0.0		A <sub>g</sub>	330.5	0.0		A''	343.4	0.1	
15.	B <sub>3u</sub>	383.2	4.2		B <sub>2u</sub>	332.3	0.2		A''	378.1	2.0	
16.	B <sub>3g</sub>	391.1	0.0		B <sub>1u</sub>	412.4	0.2		A'	396.1	5.6	
17.	B <sub>1g</sub>	437.2	0.0		A <sub>g</sub>	431.5	0.0		A'	418.9	0.5	
18.	B <sub>3u</sub>	444.5	3.1		B <sub>3g</sub>	443.6	0.0		A''	439.7	1.8	
19.	B <sub>2u</sub>	445.1	16.6		A <sub>u</sub>	518.0	0.0		A'	469.1	8.8	
20.	B <sub>1u</sub>	497.3	10.8		B <sub>1u</sub>	520.8	25.7		A''	523.3	0.3	
21.	B <sub>3g</sub>	538.1	0.0		B <sub>2g</sub>	521.8	0.0		A'	535.9	0.2	
22.	A <sub>g</sub>	555.5	0.0		B <sub>1g</sub>	563.9	0.0		A'	559.8	2.9	
23.	B <sub>2g</sub>	610.1	0.0		B <sub>3u</sub>	565.8	16.9		A''	560.2	1.4	
24.	A <sub>u</sub>	610.3	0.0		B <sub>3g</sub>	579.6	0.0		A'	571.4	4.1	
25.	A <sub>u</sub>	624.9	0.0		A <sub>g</sub>	609.0	0.0		A''	610.0	0.0	
26.	B <sub>3g</sub>	642.1	0.0		B <sub>3g</sub>	646.5	0.0		A''	630.5	0.1	
27.	B <sub>2g</sub>	648.1	0.0		A <sub>u</sub>	659.4	0.0		A''	656.3	0.8	
28.	A <sub>g</sub>	661.2	0.0		B <sub>2g</sub>	669.1	0.0		A'	663.6	1.2	
29.	B <sub>2u</sub>	686.3	16.5	684 (ss)	B <sub>1u</sub>	684.6	6.5		A'	666.1	4.3	
30.	A <sub>g</sub>	740.8	0.0		B <sub>2u</sub>	706.1	0.1		A'	745.3	3.9	
31.	B <sub>1u</sub>	785.6	28.8	791 (s)	B <sub>3u</sub>	793.0	55.1	796 (s)	A'	818.1	127.5	840 (m)
32.	A <sub>u</sub>	844.8	0.0		B <sub>1g</sub>	793.1	0.0		A''	843.5	32.4	

<sup>a</sup> Experimentelle Intensitäten: ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittel, st=stark, bs=besonders stark. Frequenzen sind in cm<sup>-1</sup> und Intensitäten in km/mol angegeben. Die berechneten Daten beziehen sich auf das B3-LYP-Funktional und die 6-31G\*-Basis.

Tabelle 2.9: Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten<sup>a</sup> für 2,3,7,8-TCDD, 1,4,6,9-TCDD und 1,3,7,8-TCDD (Fortsetzung)

Nr.	2,3,7,8-TCDD			1,4,6,9-TCDD				1,3,7,8-TCDD				
	ID	SQM	Int.	Exp.	ID	SQM	Int.	Exp.	ID	SQM	Int.	Exp.
33.	B <sub>2g</sub>	846.3	0.0		A <sub>g</sub>	897.5	0.0		A''	846.6	3.0	
34.	B <sub>2u</sub>	870.3	197.7	878 (st)	B <sub>3g</sub>	916.2	0.0		A'	853.0	34.0	
35.	B <sub>1g</sub>	874.3	0.0		B <sub>2g</sub>	926.8	0.0		A''	856.7	3.4	
36.	B <sub>3u</sub>	875.1	79.3	890 (ss)	A <sub>u</sub>	927.0	0.0		A''	875.6	39.9	
37.	B <sub>1u</sub>	929.9	29.7	938 (s)	B <sub>1u</sub>	946.8	224.0	955 (m)	A'	933.1	84.9	953 (m)
38.	B <sub>3g</sub>	985.7	0.0		B <sub>2u</sub>	963.7	197.2	965 (m)	A'	965.9	114.1	986 (m)
39.	B <sub>2u</sub>	1107.5	246.5	1107 (m)	A <sub>g</sub>	1127.0	0.0		A'	1076.9	45.0	1088 (ss)
40.	A <sub>g</sub>	1110.8	0.0	1117 (m)	B <sub>2u</sub>	1128.6	0.9		A'	1119.4	100.5	1114 (m)
41.	B <sub>3g</sub>	1153.4	0.0		B <sub>3g</sub>	1151.5	0.0		A'	1152.9	35.2	1164 (ss)
42.	B <sub>1u</sub>	1170.2	72.1	1176 (m)	B <sub>1u</sub>	1186.9	62.9	1196 (s)	A'	1182.3	25.9	1199 (s)
43.	B <sub>3g</sub>	1218.5	0.0		A <sub>g</sub>	1206.9	0.0		A'	1219.1	2.3	
44.	A <sub>g</sub>	1226.0	0.0		B <sub>1u</sub>	1207.6	7.4		A'	1229.5	5.6	
45.	B <sub>1u</sub>	1233.9	17.3		B <sub>3g</sub>	1224.1	0.0		A'	1234.0	1.7	
46.	B <sub>2u</sub>	1268.8	64.8	1270 (s)	B <sub>2u</sub>	1257.1	130.4	1262 (s)	A'	1307.3	74.3	
47.	A <sub>g</sub>	1296.2	0.0		B <sub>2u</sub>	1281.3	39.7	1287 (m)	A'	1318.6	155.6	1309 (st)
48.	B <sub>2u</sub>	1303.6	454.0	1306 (st)	A <sub>g</sub>	1309.1	0.0		A'	1330.1	7.7	
49.	B <sub>3g</sub>	1358.3	0.0	1330 (m)	A <sub>g</sub>	1431.9	0.0		A'	1366.4	8.0	
50.	B <sub>1u</sub>	1387.1	31.6		B <sub>2u</sub>	1435.5	1009.2	1456 (bs)	A'	1407.4	118.0	1421 (st)
51.	B <sub>2u</sub>	1470.6	1220.8	1470 (bs)	B <sub>3g</sub>	1448.8	0.0		A'	1477.2	877.7	1473 (bs)
52.	A <sub>g</sub>	1482.6	0.0	1488 (st)	B <sub>1u</sub>	1472.0	129.8	1477 (m)	A'	1494.1	436.6	1488 (st)
53.	B <sub>2u</sub>	1557.1	85.9	1576 (m)	B <sub>3g</sub>	1552.9	0.0		A'	1589.6	99.5	1576 (m)
54.	B <sub>3g</sub>	1574.3	0.0		B <sub>2u</sub>	1566.5	35.7	1579 (s)	A'	1596.4	3.8	
55.	A <sub>g</sub>	1595.0	0.0		A <sub>g</sub>	1600.0	0.0		A'	1620.4	26.5	1612 (s)
56.	B <sub>1u</sub>	1629.4	3.6		B <sub>1u</sub>	1602.6	6.1	1612 (ss)	A'	1644.2	9.7	
57.	B <sub>3g</sub>	3106.7	0.0		B <sub>3g</sub>	3094.4	0.0		A'	3078.6	0.1	
58.	B <sub>1u</sub>	3106.9	2.6		B <sub>1u</sub>	3094.5	0.4		A'	3146.0	1.7	

<sup>a</sup> Experimentelle Intensitäten: ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittel, st=stark, bs=besonders stark. Frequenzen sind in cm<sup>-1</sup> und Intensitäten in km/mol angegeben. Die berechneten Daten beziehen sich auf das B3-LYP-Funktional und die 6-31G\*-Basis.

Tabelle 2.9: Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten<sup>a</sup> für 2,3,7,8-TCDD, 1,4,6,9-TCDD und 1,3,7,8-TCDD (Fortsetzung)

Nr.	2,3,7,8-TCDD				1,4,6,9-TCDD				1,3,7,8-TCDD			
	ID	SQM	Int.	Exp.	ID	SQM	Int.	Exp.	ID	SQM	Int.	Exp.
59.	B <sub>2u</sub>	3108.0	1.2		A <sub>g</sub>	3106.5	0.0		A'	3147.4	1.8	
60.	A <sub>g</sub>	3108.2	0.0		B <sub>2u</sub>	3106.5	0.7		A'	3159.8	0.5	

<sup>a</sup> Experimentelle Intensitäten: ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittel, st=stark, bs=besonders stark. Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  und Intensitäten in  $\text{km/mol}$  angegeben. Die berechneten Daten beziehen sich auf das B3-LYP-Funktional und die 6-31G\*-Basis.

Die Infrarotspektren dieser Moleküle werden durch die extrem starke Bande im Bereich von 1400 bis 1500 Wellenzahlen dominiert. Im Fall der weniger symmetrischen 1,3,7,8- und 1,4,7,8-TCDD-Isomere liegen in diesem Bereich sogar mehrere sehr starke Banden. Die Intensität dieser Schwingung liegt für 2,3,7,8-TCDD bemerkenswerterweise über 1200  $\text{km/mol}$ . Eine Analyse ergibt, daß sie durch eine Kopplung von phasenäquivalenten Gerüstschwingungen der drei Ringsysteme verursacht wird. Die nachstehenden Abbildungen 2.5 bis 2.8 zeigen einen Vergleich der experimentellen Matrix-FT-IR-Spektren mit den berechneten Spektren. Zum besseren Vergleich wurden über die diskreten Frequenzen der DFT-Rechnungen Lorentz-Funktionen mit einer konstanten Bandbreite von  $4 \text{ cm}^{-1}$  gelegt. Berücksichtigt man, daß in der Simulation der IR-Spektren keine experimentellen Daten von Benzodioxinen eingehen, so ist die Übereinstimmung von bemerkenswerter Genauigkeit.<sup>c</sup> Die Korrelation zwischen berechneten und gemessenen Frequenzen erlaubt deren Zuordnung zu bestimmten Schwingungstypen. Allerdings sind die Gerüstschwingungen in diesen Tricyclen stark gekoppelt, weshalb eine aussagekräftige Beschreibung sehr schwierig oder im Fall der weniger symmetrischen 1,3,7,8- und 1,4,7,8-Isomere na-

<sup>c</sup>Die Abbildungen 2.5 bis 2.8 enthalten für die Ordinate keine explizite Skala, da diese z.T. in den Arbeiten von Gurka *et al.* nicht angegeben waren oder lediglich in willkürlichen Einheiten zur Verfügung gestellt wurden. Referenz [73] enthält keine Konzentrationsangaben. Die Skala der berechneten Intensitäten wurde so gewählt, daß das absolute Absorptionsmaximum des gesamten Spektrums von gleicher Höhe ist wie das des experimentellen Spektrums.



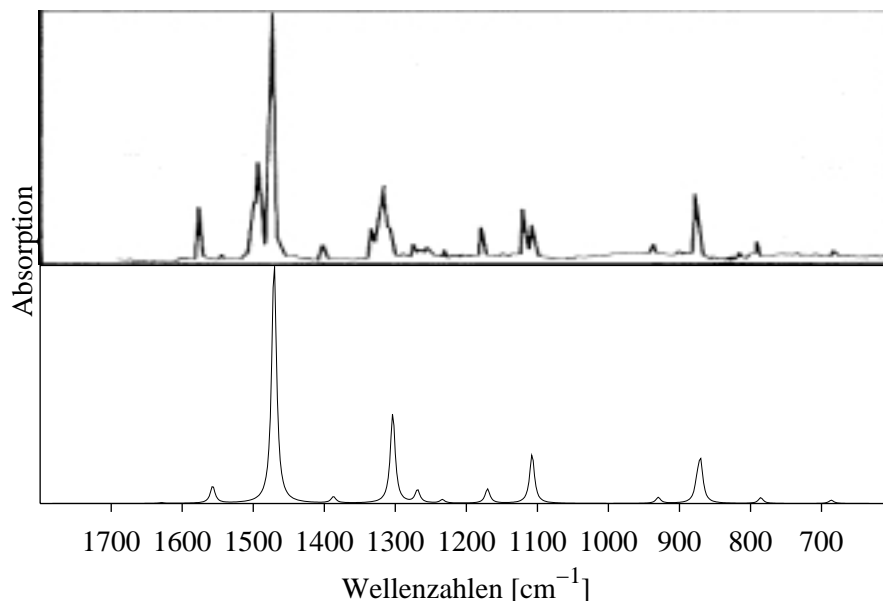


Abbildung 2.5: Experimentelles (oben) und B3-LYP/6-31G\*-berechnetes (unten) IR-Spektrum des 2,3,7,8-TCDD.

hezu unmöglich ist. Eine Normalkoordinatenanalyse für 2,3,7,8- und 1,4,6,9-TCDD ist in Referenz [R9] gegeben. Die größten Abweichungen sind beim 2,3,7,8-TCDD erkennbar (vgl. Abbildung 2.5). Drei signifikante Banden erscheinen im experimentellen Spektrum als Doppelbande mit einer Aufspaltung von 10-20  $\text{cm}^{-1}$ . Das betrifft die Banden im Bereich von 1480, 1310 und 1110  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Aufspaltungen, vor allem die nahe 1480  $\text{cm}^{-1}$ , erscheinen in allen experimentellen Spektren, weshalb die Möglichkeit von Verunreinigungen, Kristallfeldaufspaltungen oder anderen Effekten ausgeschlossen werden kann. Nach Grainger *et al.*<sup>74</sup> ist diese Aufspaltung typisch für Isomere mit zwei oder mehr  $\beta$ -Chloratomen, mit der Ausnahme von Isomeren mit zwei  $\beta$ -Chloratomen und zwei  $\alpha$ -Chloratomen an unterschiedlichen Ringen. Das ist die Begründung für die Berechnung der Spektren der 1,3,7,8- und 1,4,7,8-TCDD Isomere, die in der Tat eine deutlich erkennbare Aufspaltung in diesem Frequenzbereich zeigen. Um zu erklären, warum die Aufspaltungen dieser Banden im berechneten Spektrum des 2,3,7,8-TCDD Isomers nicht gefunden werden, wurden verschiedene Aspekte untersucht: (1) Einfluß der schmetterlingsartigen Klappschwingung, (2)  $^{37}\text{Cl}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Isotopeneffekte sowie (3) Fermi-Resonanzen. Keine

der ersten beiden Möglichkeiten erklärt das Problem, doch tragen sie wesentlich zum allgemeinen Verständnis der molekularen Struktur und der Schwingungen vierfach chlorierter Dibenzodioxine bei. So bewirkt beispielsweise die große Amplitude der schmetterlingsartigen Klappschwingung kleine, systematische Abweichungen der berechneten von den experimentellen Frequenzen. Die einfachste Art, die Auswirkungen dieser Deformationsschwingung zu berücksichtigen, besteht darin, die Struktur des 2,3,7,8-TCDD Isomers als nicht planar zu betrachten. Diese Vorgehensweise erniedrigt zwangsläufig die Symmetrie und erlaubt so nicht nur ein Verschieben vorhandener Banden, sondern – durch die Veränderung der Auswahlregeln – auch das Auftreten bisher inaktiver Fundamentalschwingungen. Zu diesem Zweck wurde eine relaxierte Potentialkurve für die Koordinate des Winkels  $\Theta$  (vgl. Abbildungen 2.9 und 2.3, Seite 24) berechnet. Trotz des extrem flachen Potentials für diese Koordinate ist es bis zu einer Auslenkung von  $30^\circ$  nahezu quadratisch. Die Auslenkung bis 30 Grad entspricht einem Energieanstieg bis zu 1.8 kcal/mol und liegt somit deutlich über der thermischen Energie bei Raumtemperatur. Die thermisch gemittelten

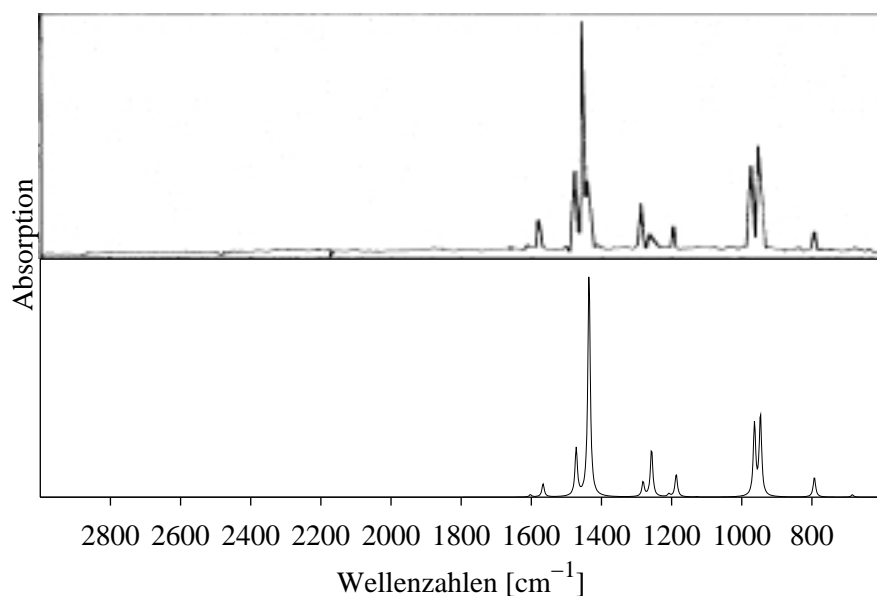


Abbildung 2.6: Experimentelles (oben) und B3-LYP/6-31G\*-berechnetes (unten) IR-Spektrum des 1,4,6,9-TCDD.

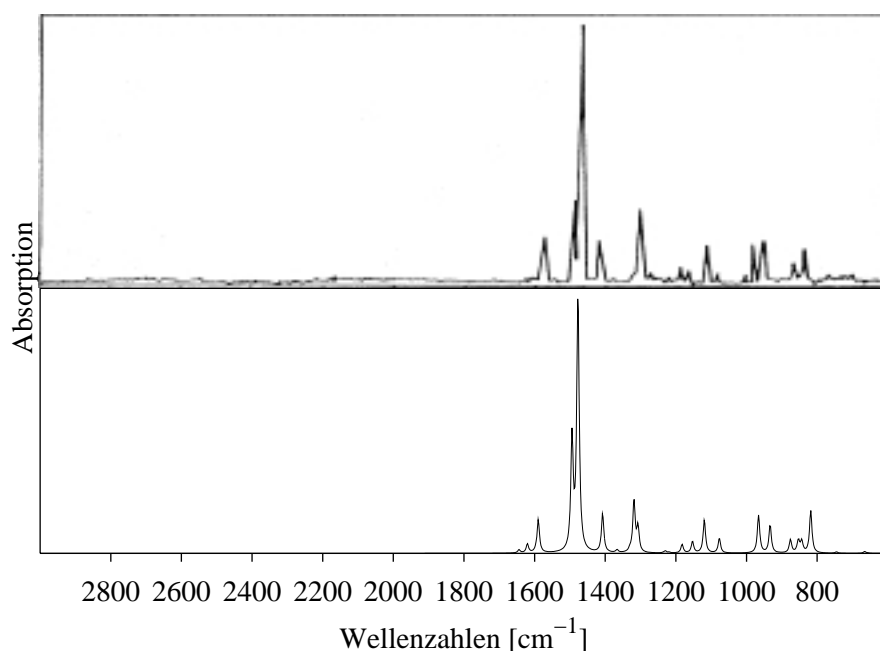


Abbildung 2.7: Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) IR-Spektrum des 1,3,7,8-TCDD.

Frequenzen wurden über eine einfache Boltzmann-Verteilung

$$\bar{\nu}_j = \frac{\int \nu_j(\Theta) e^{-\epsilon(\Theta)/kT} d\Theta}{\int e^{-\epsilon(\Theta)/kT} d\Theta} \quad (5)$$

bestimmt. In Gleichung 5 bezeichnet  $\epsilon(\Theta)$  die Gesamtenergie des Moleküls in Abhängigkeit des Winkels  $\Theta$ , und  $\nu_j(\Theta)$  ist die  $j$ te Frequenz bei diesem Winkel. Das Integral wurde numerisch berechnet, indem die Frequenzen für die Winkel  $\Theta = 0, \pm 10^\circ, \pm 20^\circ$  und  $\pm 30^\circ$  ermittelt und anschließend durch ein Polynom im Bereich von  $-40$  bis  $+40^\circ$  angenähert wurden. Die Tatsache, daß Frequenzen, die nicht zu Gleichgewichtsgeometrien gehören, vom Koordinatensystem abhängig sind, führt in dieser Studie nicht zu Problemen, da interne Koordinaten verwendet wurden.<sup>78</sup> Der absolute, mittlere Winkel wurde somit zu  $13.5^\circ$  für 2,3,7,8-TCDD und  $15.0^\circ$  für 1,4,6,9-TCDD bei 373 K bestimmt, der Temperatur der Gasphasenspektren von Grainger *et al.*<sup>74</sup> Obwohl diese Mittelung die Frequenzen etwas verschiebt, sind die Unterschiede zu klein, um sie in den simulierten Spektren zu erkennen. Die deutlichsten Änderungen ergeben sich im 2,3,7,8-TCDD-Spektrum für die Intensitäten der Schwingungen 46 und 53 (vgl. Tabelle 2.9, Seite 25), beides  $B_{2u}$ -Schwingungen. Aus diesen Ergebnissen muß

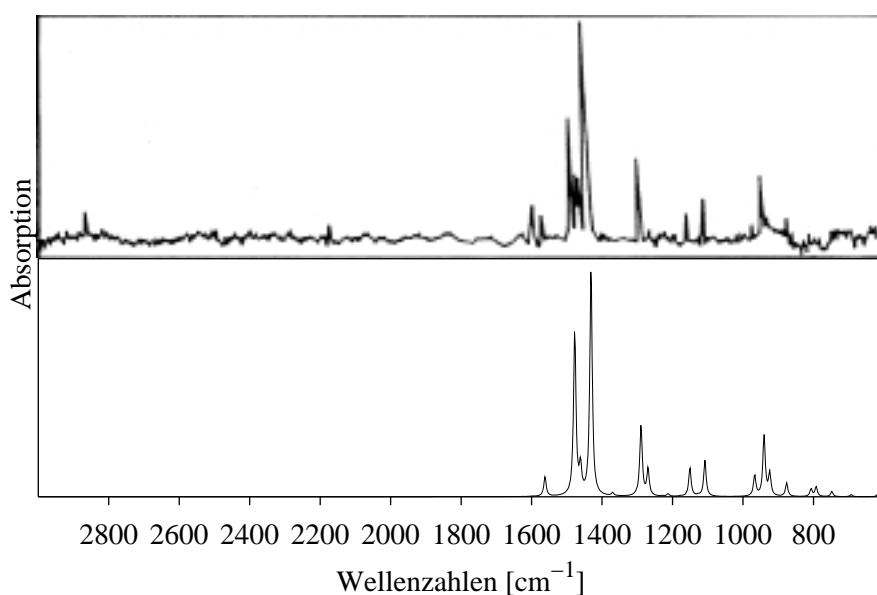


Abbildung 2.8: Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) IR-Spektrum des 1,4,7,8-TCDD.

gefolgert werden, daß die schmetterlingsartige Deformationsschwingung nicht für die experimentell beobachtete Bandenaufspaltung verantwortlich sein kann.

Bei der Betrachtung von Isotopeneffekten muß berücksichtigt werden, daß die symmetrischen Tetrachloro-Dibenzodioxine eine Anzahl äquivalenter Chlor- und Kohlenstoffatome enthalten. Das verstärkt den natürlichen Isotopeneffekt auf 27% für  $^{37}\text{Cl}$  und 1.1% für  $^{13}\text{C}$ . Die Aufspaltungen, die durch  $^{37}\text{Cl}$  bedingt sind, liegen im Bereich von 1 bis  $2\text{ cm}^{-1}$  und sind somit zu klein, um im Spektrum gesehen zu werden. Da die relative Massenveränderung bei  $^{13}\text{C}$  größer ist als bei  $^{37}\text{Cl}$ , ist der Isotopeneffekt trotz der kleineren Konzentration deutlich signifikanter. Bei der Einbeziehung dieser Effekte brauchen lediglich Isotopomere mit einem  $^{13}\text{C}$ -Atom berücksichtigt werden, da die Konzentrationen von Isotopomeren mit mehr als einem  $^{13}\text{C}$ -Atom zu gering sind, um erkennbare Effekte zu zeigen. Prinzipiell sind drei Positionen für einen  $^{13}\text{C}$ -Kern möglich, jedoch zeigt erwartungsgemäß eine Substitution für  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_6$  und  $\text{C}_9$  (vgl. Abbildung 2.4, Seite 24) die größten Änderungen, da diese Kohlenstoffatome den leichten Wasserstoffatomen am nächsten sind. Ähnlich den experimentellen Befunden ändert sich das Spektrum von 2,3,7,8-TCDD deutlich mehr als

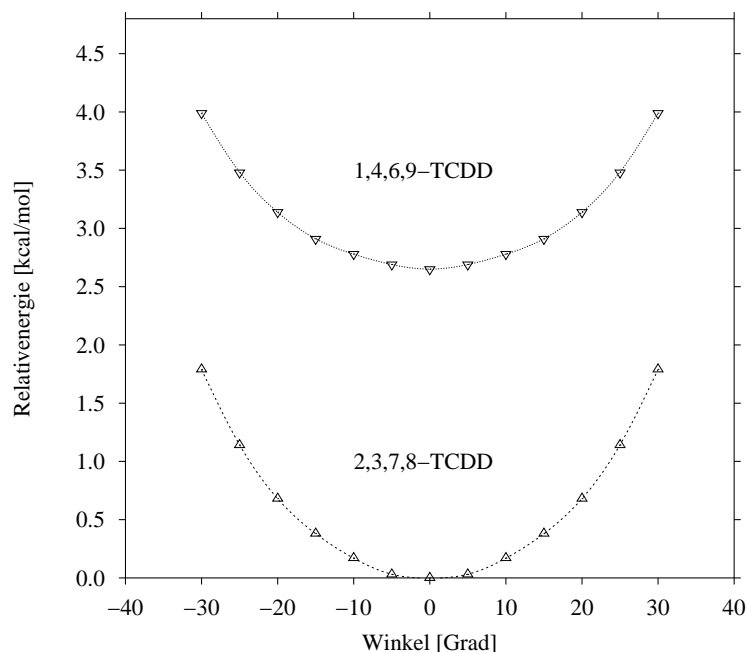


Abbildung 2.9: B3-LYP/6-31G\*-Relativenergien der optimierten Geometrien des 2,3,7,8-TCDDs und 1,4,6,9-TCDDs als Funktion des Winkels  $\Theta$  der schmetterlingsartigen Deformationsbewegung.

das von 1,4,6,9-TCDD. Im Spektrum des ersten Isomers erscheint eine neue Bande bei  $1363\text{ cm}^{-1}$  (vorher inaktiv bei  $1358\text{ cm}^{-1}$ ) und ein starkes Signal bei  $1472\text{ cm}^{-1}$ . Es läge nahe, dieses zweite Signal der experimentell beobachteten Bande bei  $1489\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen, aber die andere Bande kann so nicht erklärt werden. Außerdem sind die Intensitäten beider Signale zu schwach, wenn man das natürliche Vorkommen von  $^{13}\text{C}$  berücksichtigt. Deshalb können auch Isotopeneffekte die Bandenaufspaltung nicht erklären, obwohl die Position des einen Isotopensignals exakt stimmen würde. Es muß daher vermutet werden, daß die experimentell beobachtete Aufspaltung durch Fermi-Resonanzen verursacht wird. Dies kann jedoch mit den hier durchgeführten einfachen Rechnungen nicht definitiv belegt werden.

Trotz der dargelegten Unterschiede zwischen den berechneten und den experimentellen Spektren zeigt diese Studie, daß eine Identifizierung von Isomeren aufgrund von berechneten IR-Spektren ohne Probleme möglich ist, wenn die in Kapitel

2.1 bestimmten, übertragbaren Skalierungsfaktoren im Rahmen der SQM-Methodik verwendet werden.

## 2.2.2 Schwingungsspektren in der molekularen Strukturaufklärung - Azulen

Azulen, das aus einem 5- und 7-Ring mit insgesamt 10  $\pi$ -Elektronen besteht, wurde wegen seiner ungewöhnlichen Eigenschaften sowohl theoretisch als auch experimentell auf unterschiedlichste Weise untersucht.<sup>79,80</sup> Azulen ist eine blaugefärbte Substanz mit einem für Kohlenwasserstoffe bemerkenswerten Dipolmoment von 0.8-1.08 D.<sup>81,82</sup> Das Molekül zeigt untypisches Fluoreszenzverhalten in der Hinsicht, daß die  $S_2 \rightarrow S_0$  Fluoreszenz über die  $S_1 \rightarrow S_0$  Fluoreszenz dominiert.<sup>83-85</sup> Entsprechend war Azulen eines der ersten Beispiele für die Verletzung von Kashas Regel.<sup>86</sup> Interessanterweise ist die Geometrie des Grundzustands auch heute noch nicht vollständig geklärt. Die offene Frage ist dabei, ob Azulen  $C_s$ - oder  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzt (vgl. Abbildung 2.10). Weder die experimentellen noch die theoretischen Daten sind in dieser Hinsicht eindeutig. Es war somit das Ziel dieser Arbeit, nicht nur das IR-Spektrum dieses Moleküls aufzuklären, sondern auch dessen Struktur. Zur Untersuchung wurde nicht nur wie bisher das B3-LYP-Dichtefunktional verwendet, sondern auch die UNO-CAS-Methode.<sup>87-89</sup> Dieses Verfahren kann als eine Variante des bekannteren CASSCF-Verfahrens<sup>90,91</sup> angesehen werden, es ist rechentechnisch gesehen jedoch deutlich effizienter, da es auf die aufwendige Orbitaloptimierung verzichtet. Vergleiche zwischen UNO-CAS und CASSCF haben gezeigt, daß die Ergebnisse effektiv identisch sind.<sup>87-89</sup> Die Wellenfunktion wird in der UNO-CAS-Methode, wie der Name bereits sagt, aus *Unrestricted Natural Orbitals* einer UHF-Wellenfunktion aufgebaut. Der aktive Raum wird durch teilweise besetzte Orbitale bestimmt, wo-

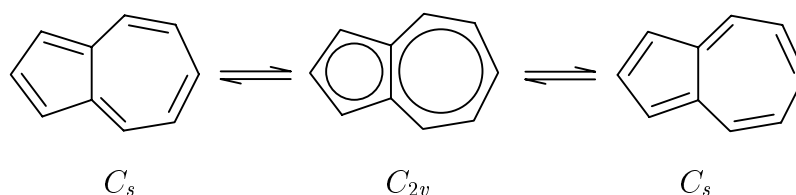


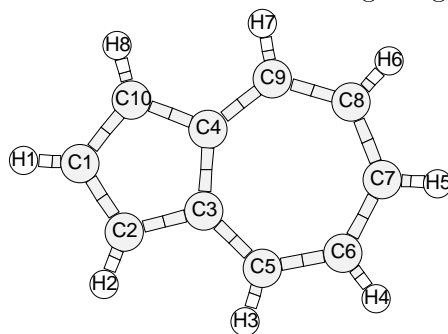
Abbildung 2.10: Symmetrien des Azulens.

bei die Besetzungszahlen üblicherweise zwischen 1.98 und 0.02 liegen dürfen. Im Falle von Azulen bedeutet das, daß der aktive Raum aus 10 Orbitalen mit 10 Elektronen aufgebaut wird und somit alle  $\pi$ -Orbitale erfaßt. 4 der 10 Orbitale zeigen eine ausgeprägte teilweise Besetzung, was gewöhnlich auf starke nichtdynamische Korrelationseffekte hinweist.

### Die Grundzustandsgeometrie

Die Kristallstruktur des Azulens ist ungewöhnlich und weist Fehlorderungen bezüglich der Orientierung der Moleküle auf.<sup>92,93</sup> Es wurden mehrfach Versuche unternommen, die Struktur des Azulens anhand der Röntgendaten aufzuklären.<sup>94–96</sup> Robertson<sup>94</sup> kam zu dem Schluß, daß das Molekül  $C_{2v}$ -Symmetrie haben muß, er trifft jedoch von vornherein einige Annahmen bezüglich der Fehlordnung, deren Rechtfertigung den Wert des Ergebnisses relativiert. Zudem wäre in den Röntgenstrukturanalysen eine Bindungsalternierung lediglich über die Rotationsellipsoide zu erkennen. Experimente zur Elektronenstreuung<sup>97</sup> an Azulen sind ebenfalls wenig aufschlußreich, da *a priori* die Annahme getroffen wurde, daß das Molekül in  $C_{2v}$ -Symmetrie vorliegt. In Tabelle 2.10 sind die wichtigsten experimentellen Daten zusammengestellt, und es ist unmittelbar zu erkennen, daß diese Ergebnisse nicht eindeutig sind. Ebenso wenig wie die experimentellen Ergebnisse sind die theoretischen eindeutig. Semiempirische<sup>98</sup> und *Ab-initio*-Hartree-Fock-Rechnungen<sup>99,100</sup> mit vergleichsweise großen Basissätzen resultieren in einer Struktur mit  $C_s$ -Symmetrie. MP2-Rechnungen hingegen führen zu  $C_{2v}$ .<sup>100</sup> Diese Ergebnisse stimmen mit Haddons Schlußfolgerung<sup>99</sup> überein, daß Azulen an der Grenze zum Symmetriebruch liegt und somit stark vom Niveau der Berechnung abhängig ist. Insofern wären Brueckner-*Coupled-Cluster*-Rechnungen<sup>101–103</sup> wünschenswert, konnten aber aufgrund des enormen Rechenzeitbedarfs nicht durchgeführt werden. In einer kürzlich von Grimme veröffentlichten umfangreichen theoretischen Studie zum Azulen,<sup>100</sup> vergleicht der Autor Geometrien und Dipolmomente auf SCF- und MP2-Niveau und diskutiert auch MR-CISD-Egebnisse. Die Dipolmomente sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten, und die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation scheint auch hier die delokalisierte Struktur etwas zu bevorzugen. Die in der vorliegenden Studie ermittelten Geometrien für Azulen sind in Tabelle 2.11 wiedergegeben. Die Übereinstim-

Tabelle 2.10: Experimentell bestimmte Bindungslängen (in Å) für Azulen.



Koordinate	Exp <sup>a</sup>	Exp <sup>b</sup>	Exp <sup>c</sup>	Exp <sup>d</sup>	Exp <sup>e</sup>	Exp <sup>f</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.363	1.391	1.387	1.394	1.383	1.399
C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub>	1.425		1.398		1.488	
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.378	1.413	1.395	1.398	1.389	1.418
C <sub>10</sub> -C <sub>4</sub>	1.459		1.404		1.425	
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.483	1.483	1.498	1.498	1.481	1.501
C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	1.396	1.383	1.392	1.391	1.387	1.383
C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub>	1.395		1.390		1.373	
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.440	1.401	1.402	1.400	1.431	1.406
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1.337		1.399		1.405	
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1.422	1.385	1.397	1.392	1.403	1.403
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1.377		1.391		1.376	

<sup>a</sup> Entnommen Referenz [94]. <sup>b</sup> Gewichtete mittlere Bindungslängen, vgl. Referenz [94]. <sup>c</sup> Entnommen Referenz [96]. <sup>d</sup> Gemittelte Werte, entnommen Referenz [96]. <sup>e</sup> Entnommen Referenz [95]. <sup>f</sup> Entnommen Referenz [97].

Die Abweichung zwischen den UNO-CAS- und den B3-LYP-Rechnungen ist auffallend hoch. Das muß zum Teil darauf zurückgeführt werden, daß das B3-LYP-Funktional wie auch viele andere Dichtefunktionale einen Anteil der nichtdynamischen Korrelation durch das Austausch-Funktional erfaßt. Für UNO-CAS als Multikonfigurationsmethode gilt natürlich das gleiche. Wie in Kapitel 2.1 diskutiert wurde, sind die längeren C-H-Bindungen auf B3-LYP-Niveau charakteristisch für Dichtefunktionalmethoden, wobei der Fehler für das verwendete B3-LYP-Funktional im Vergleich



Tabelle 2.11:  $C_{2v}$ -Geometrieparameter<sup>a</sup> des Azulens (in Å und Grad) in Abhängigkeit von der Rechenmethode.

Koordinate	UNO-CAS	B3-LYP	Koordinate	UNO-CAS	B3-LYP
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.405	1.404	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub>	109.6	109.9
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.404	1.405	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	108.7	108.5
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.498	1.500	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	106.5	106.5
C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	1.392	1.392	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	127.6	127.4
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.401	1.398	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	128.7	129.1
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1.400	1.398	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	128.8	128.6
C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	1.074	1.085	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	129.7	129.8
C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	1.073	1.084			
C <sub>5</sub> -H <sub>3</sub>	1.076	1.090			
C <sub>6</sub> -H <sub>4</sub>	1.076	1.088			
C <sub>7</sub> -H <sub>5</sub>	1.077	1.089			

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis.

zum B-LYP-Funktional sehr klein ausfällt. Die B3-LYP-Geometrieoptimierung wurde sowohl in  $C_s$ - als auch in  $C_{2v}$ -Symmetrie durchgeführt, jedoch konvergierte die  $C_s$ -Startgeometrie automatisch zu  $C_{2v}$ , so daß für  $C_s$  kein stationärer Punkt gefunden werden konnte. Anders sieht es bei den UNO-CAS-Rechnungen aus. Es konnten zwei stationäre Punkte gefunden werden, wobei die  $C_{2v}$ -Struktur als Sattelpunkt identifiziert wurde. Die Energiedifferenz beträgt lediglich 31.9 Wellenzahlen und ist somit deutlich kleiner als auf RHF-Niveau ( $125 \text{ cm}^{-1}$ ). Somit geben auch diese Rechnungen keinen eindeutigen Hinweis, ob die  $C_{2v}$ -Struktur wirklich zu bevorzugen ist.

### IR- und Raman-Spektren

Wie bereits erwähnt, hat die Hessesche Matrix der  $C_{2v}$ -UNO-CAS-Rechnung einen negativen Eigenwert. Dieser liegt bei  $-400 \text{ cm}^{-1}$  und repräsentiert die Valenztaomerisierung des Azulens. Das entspricht einer Bewegung entlang der Koordinate  $C_s \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_s$ . Die Schwingung ist 200 Wellenzahlen niedriger als auf RHF-Niveau, allerdings liegt auch die Barriere deutlich niedriger. Zur Abschätzung

der Barrierenhöhe entlang dieser Normalkoordinate wurden Energieberechnungen durchgeführt. Abbildung 2.11 zeigt das resultierende Profil für die UNO-CAS- und die DFT-Rechnungen. Die Barrierenhöhe liegt bei  $12 \text{ cm}^{-1}$  und die Minima bei  $Q \approx \pm 0.13 \text{ amu}^{1/2} \text{ \AA}$ . Es wurde kürzlich von Fogarasi *et al.*<sup>104</sup> nachgewiesen, daß die Strukturen konjugierter  $\pi$ -Systeme mehr durch nichtdynamische als durch dynamische Korrelation beeinflusst werden. Generell ist der dynamische Korrelationseinfluß auf solche Geometrien kleiner und häufig sehr systematisch. Es ist jedoch in diesem Fall sehr wahrscheinlich, daß die Berücksichtigung von dynamischer Korrelation (z.B. in Form von CASPT2-Rechnungen) das UNO-CAS-Maximum verschwinden läßt. Eine Analyse der Schwingungsspektren sollte generell dieses Dilemma lösen können. Für die Berechnung der harmonischen Kraftkonstanten wurde sowohl für die DFT- als auch die UNO-CAS-Rechnungen die  $C_{2v}$ -Struktur des Azulens gewählt. Beim B3-LYP-Funktional ist diese Wahl eindeutig. Für UNO-CAS entspricht das zwar dem Übergangszustand, jedoch ist die Barriere so niedrig, daß im zeitlichen

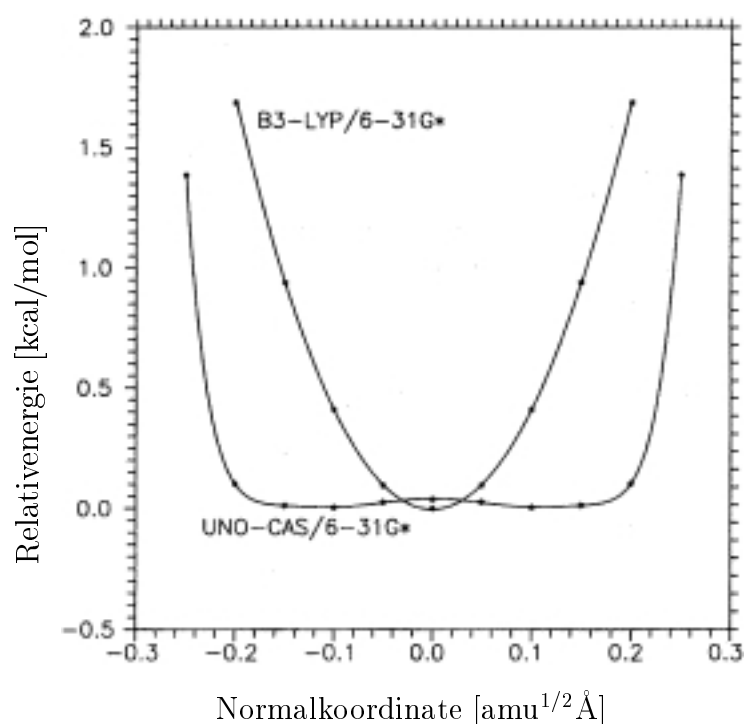


Abbildung 2.11: Potentialkurven des Azulens entlang der symmetriebrechenden Koordinate.

Mittel die  $C_{2v}$ -Struktur sicherlich die richtige Referenz ist. Die 48 Fundamentalschwingungen können gruppentheoretisch wie folgt klassifiziert werden:

$$\Gamma = 17A_1 \oplus 6A_2 \oplus 9B_1 \oplus 16B_2 \quad (6)$$

Die harmonischen Kraftkonstanten wurden wie bisher mit Hilfe der SQM-Methode unter Verwendung der übertragbaren Skalierungsfaktoren nachbearbeitet. Ein Vergleich mit dem experimentellen Spektrum von Bree *et al.*<sup>105</sup> zeigte jedoch, daß für das betrachtete Problem die Qualität der übertragbaren Skalierungsfaktoren nicht ausreicht. Außerdem existieren keine solchen Faktoren für UNO-CAS-Kraftkonstanten, weshalb ein Vergleich zwischen B3-LYP und UNO-CAS nur schwer möglich wäre. Daher wurden individuelle Skalierungsfaktoren für UNO-CAS und B3-LYP bestimmt, um (im Rahmen der begrenzten Anzahl von Skalierungsfaktoren) maximale Übereinstimmung mit den eindeutig identifizierten Schwingungen aus dem Spektrum von Bree *et al.*<sup>105</sup> zu erzielen. Diese Faktoren sind in der nachstehenden Tabelle 2.12 zusammen mit den korrespondierenden übertragbaren Faktoren angegeben. Die Unterschiede zwischen den individuell skalierten Faktoren und den übertragbaren

Tabelle 2.12: Skalierungsfaktoren<sup>a</sup> für die harmonischen Kraftkonstanten des Azulens.

Koordinate	UNO-CAS	TSF	
		B3-LYP	ISF <sup>b</sup>
CC-Bindungen	0.880	0.922	0.916
CH-Bindungen	0.838	0.920	0.918
CCC-Winkel	0.858	0.990	0.972
CCCC-Diederwinkel	0.905	0.935	0.956
CCH-Winkel	0.815	0.950	0.924
Torsionen <sup>c</sup>	0.910	0.976	0.941

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis. <sup>b</sup> Individueller Skalierungsfaktor. <sup>c</sup> Aus der Molekülebene heraus.

ren Skalierungsfaktoren für das B3-LYP-Funktional (vgl. Tabelle 2.4, Seite 16) fallen vergleichsweise moderat aus. Lediglich die Faktoren für die CCH-Schwingungen

Tabelle 2.13:  $A_1$ -Frequenzen<sup>a</sup> des Azulens.

UNO-CAS	B3-LYP	KF <sup>b</sup>	KF <sup>c</sup>	Exp. <sup>d</sup>	Exp. <sup>e</sup>	Exp. <sup>f</sup>	Int. <sup>g</sup>
402	405	424	419	406	406	404	1.4
656	655	675	593	679	680	676	1.1
823	811	802	784	825	825	821	5.9
907	901	920	813	900	900	897	2.3
927	929	976	974	942	971	939	1.7
1051	1051	1113	1055	1048	(1049)	1054	4.9
1203	1207	1194	1093	1212	1210	1212	0.3
1263	1262	1330	1156	1267	1268	1264	0.7
1424	1384	1423	1439	1399	1396	1392	84.1
1461	1449	1449	1507	1443	1448	1453	20.5
1546	1536	1536	1557	1538	(1536)	1534	4.4
1563	1582	1652	1613	1585	1579	1578	54.5
3021	3017	3069	3028	3007	2968	3022	0.3
3033	3027	3069	3032	3024	3037	3032	8.6
3057	3054	3070	3034	3059	3037	3063	31.4
3078	3083	3073	3038	3074	3072	3080	9.3
3103	3109	3078	3042	3091	3098	3089	15.7

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis. <sup>b</sup> Empirisches Kraftfeld, entnommen Referenz [106]. <sup>c</sup> Empirisches Kraftfeld, entnommen Referenz [107]. <sup>d</sup> Entnommen Referenzen [108] und [109]. <sup>e</sup> Entnommen Referenz [110]. <sup>f</sup> Entnommen Referenz [105]. <sup>g</sup> Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  und Intensitäten in  $\text{km/mol}$  angegeben.

und die Torsionen aus der Molekülebene heraus weisen stärkere Abweichungen auf. Deutlich ausgeprägter fallen jedoch die Unterschiede zu den UNO-CAS-Faktoren aus. Diese sind konsistent kleiner als die B3-LYP-Faktoren, was anzeigt, daß die unskalierten harmonischen B3-LYP-Frequenzen in besserer Übereinstimmung mit den experimentellen Frequenzen sind als die UNO-CAS-Werte. In den Tabellen 2.13 bis 2.16 sind die individuell skalierten Frequenzen nach Symmetrien geordnet aufgelistet. Der Vergleich mit experimentellen Daten und den Daten, die über empi-

Tabelle 2.14:  $A_2$ -Frequenzen<sup>a</sup> des Azulens (IR-inaktiv).

UNO-CAS	B3-LYP	KF <sup>b</sup>	KF <sup>c</sup>	Exp. <sup>d</sup>	Exp. <sup>e</sup>	Exp. <sup>f</sup>
167	164	163	218	189	165	165
423	423	323	453		425	425
696	716	547	765	(744)		
770	776	863	830	(795)		
849	857	931	943	(908)		
965	966	994	964			

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis. Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

<sup>b</sup> Empirisches Kraftfeld, entnommen Referenz [106]. <sup>c</sup> Empirisches Kraftfeld, entnommen Referenz [107]. <sup>d</sup> Entnommen Referenz [109]. <sup>e</sup> Entnommen Referenz [110]. <sup>f</sup> Entnommen Referenz [105].

rische Kraftfelder ermittelt wurden, ist ebenfalls enthalten. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen  $A_1$ -Daten von Bree *et al.*<sup>105</sup> und den hier berechneten Frequenzen ist zwangsläufig am stärksten (siehe oben). Die größte Abweichung zwischen Theorie und Experiment ergibt sich für die Schwingung bei 676 Wellenzahlen (Experiment). Allerdings sind in diesem Frequenzbereich Differenzen von bis zu  $20 \text{ cm}^{-1}$  durchaus im zulässigen Bereich. Den größten Unterschied zwischen UNO-CAS und B3-LYP findet man für die Frequenz bei  $1384 \text{ cm}^{-1}$  (DFT) und  $1424 \text{ cm}^{-1}$  (UNO-CAS), jedoch liegt der DFT-Wert deutlich dichter am Experiment als die UNO-CAS-Frequenz, die eher die Kraftfelddaten widerspiegelt. Sieht man von den  $A_1$ -Frequenzen ab, so legen die hier durchgeführten Rechnungen diverse falsche Zuordnungen in den älteren experimentellen Arbeiten<sup>109</sup> offen. Um eine angemessene Korrelation der Frequenzen in den Tabellen zu erhalten, wurden diese fragwürdigen Werte ausgelassen, können aber in der Originalliteratur gefunden werden. Die Werte in Klammern in Tabelle 2.13 wurden ursprünglich als  $B_2$ -Frequenzen identifiziert. Die neueren Arbeiten von Bree *et al.*<sup>105</sup> und die Ergebnisse dieser Studie widerlegen diese Zuordnung jedoch und zeigen, daß es sich um  $A_1$ -Frequenzen handeln muß. Die berechneten  $A_2$ -Frequenzen können nur schwer mit experimentellen Daten verglichen werden, da diese ausschließlich Raman-aktiv sind. Die UNO-CAS-

und die B3-LYP-Werte liegen auch hier sehr dicht beieinander. Letzteres gilt auch für die  $B_1$ -Frequenzen. Die experimentelle  $B_1$ -Frequenz, die von Bree *et al.*<sup>105</sup> nicht als Fundamentalschwingung identifiziert wurde, ist nach den B3-LYP- und UNO-CAS-Rechnungen jedoch als solche zuzuordnen. Die größten Unterschiede zwischen Experiment und Theorie sowie zwischen den beiden theoretischen Methoden liegen bei den  $B_2$ -Frequenzen vor. Die UNO-CAS-Frequenz bei  $-408\text{ cm}^{-1}$  ist die imaginäre Frequenz, die den Übergangszustand beschreibt (siehe oben). Diese Schwingung beeinflusst zudem diejenigen bei  $521$  und  $833\text{ cm}^{-1}$ . Letztere weicht um mehr als  $150\text{ cm}^{-1}$  vom experimentellen Wert ab, während alle anderen Frequenzen in guter Übereinstimmung sind. Die Frequenzen bei  $480$  und  $966\text{ cm}^{-1}$  (Exp.) geben Aufschluß über die Symmetrie des Azulen-Moleküls. Allerdings liegen im letzteren Frequenzbereich zwei starke experimentelle Banden vor, eine wie genannt bei  $966\text{ cm}^{-1}$ , die andere bei  $954\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund des Polarisationsverhaltens ordneten Bree *et al.* die höhere der beiden Banden den  $B_2$ -Fundamentalschwingungen zu, die andere den  $B_1$ -Schwingungen. Die Rechnungen lassen aufgrund der relativen Inten-

Tabelle 2.15:  $B_1$ -Frequenzen<sup>a</sup> des Azulens.

UNO-CAS	B3-LYP	KF <sup>b</sup>	KF <sup>c</sup>	Exp. <sup>d</sup>	Exp. <sup>e</sup>	Exp. <sup>f</sup>	Int. <sup>g</sup>
173	169	161	202	180	240	171	1.1
318	316	272	381	311	304	317	6.5
562	562	515	435		562	560	5.4
590	598	681	732			(595)	1.7
730	726	735	741	721	731	728	3.0
763	765	791	813	764	762	757	90.7
904	908	958	916				0.4
946	949	982	971	946	952	954	5.6
984	975	1028	1013				0.1

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis. <sup>b</sup> Empirisches Kraftfeld, entnommen Referenz [106]. <sup>c</sup> Empirisches Kraftfeld, entnommen Referenz [107]. <sup>d</sup> Entnommen Referenz [109]. <sup>e</sup> Entnommen Referenz [110]. <sup>f</sup> Entnommen Referenz [105]. <sup>g</sup> Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  und Intensitäten in  $\text{km/mol}$  angegeben.

Tabelle 2.16:  $B_2$ -Frequenzen<sup>a</sup> des Azulens.

UNO-CAS	B3-LYP	KF <sup>b</sup>	KF <sup>c</sup>	Exp. <sup>d</sup>	Exp. <sup>e</sup>	Exp. <sup>f</sup>	Int. <sup>g</sup>
333	331	346	360	335	323	332	0.7
(-408)	487	475	464	486	486	480	1.5
(521)	732	769	798	718	712	708	0.6
(833)	1002	1003	928	971	987	966	13.0
1036	1034	1165	1081		1045		0.3
1115	1155	1183	1136	1154	1117	1153	0.6
1195	1209	1276	1179	1206	1216	1207	6.1
1269	1286	1334	1247	1294		1288	2.4
1289	1302	1367	1394	1306	1300	1303	0.9
1394	1390	1403	1463		1378	1392	0.2
1456	1449	1482	1539	1453	1443	1453	7.3
1484	1489	1540	1597	1480	1480	1476	8.3
1597	1598	1673	1644	1594	1536	1586	2.8
3025	3019	3066	3029	3007	3018	3042	16.5
3047	3045	3070	3034	3044	3042	3058	40.2
3091	3101	3073	3038	3083	3077	3071	16.3

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis. <sup>b</sup> Empirisches Kraftfeld, entnommen Referenz [106]. <sup>c</sup> Empirisches Kraftfeld, entnommen Referenz [107]. <sup>d</sup> Entnommen Referenzen [108] und [109]. <sup>e</sup> Entnommen Referenz [110]. <sup>f</sup> Entnommen Referenz [105]. <sup>g</sup> Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  und Intensitäten in  $\text{km/mol}$  angegeben.

sitäten eine umgekehrte Zuordnung jedoch wahrscheinlicher erscheinen. Nimmt man hingegen Brees Zuordnung als richtig an, so ergibt sich eine Überschätzung durch die DFT-Rechnungen von  $36 \text{ cm}^{-1}$  und eine Unterschätzung durch UNO-CAS von  $133 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Verhalten wird auch nicht maßgeblich verändert, wenn man Brees Zuordnung in Frage stellt. Somit liegen die experimentellen Daten zwischen den B3-LYP- und den UNO-CAS-Frequenzen, wobei die B3-LYP-Frequenzen den experimentellen deutlich ähnlicher sind. Den direktesten Hinweis für eine delokalisierte Struktur des Azulens gibt jedoch die Frequenz bei  $480 \text{ cm}^{-1}$  (Exp.). DFT stimmt

hier optimal mit der experimentellen Bande überein, wohingegen die zur analogen Normalkoordinate korrespondierende UNO-CAS-Frequenz durch den negativen Eigenwert des Sattelpunktes gegeben ist. Obwohl Bree *et al.*<sup>105</sup> diese Bande aufgrund des Polarisationsverhaltens anzweifeln, kann man bedingt durch ihre Position und Intensität annehmen, daß es sich tatsächlich um die symmetriebrechende Fundamentalschwingung handelt. Somit sollte Azulen nun tatsächlich  $C_{2v}$ -Symmetrie haben. Das simulierte SQM-Spektrum des Moleküls wird in Abbildung 2.12 gezeigt. Ein graphischer Vergleich mit experimentellen Daten ist etwas schwierig, da das einzige zugängliche Spektrum bei 250 °C aufgenommen wurde,<sup>111</sup> weshalb auf einen direkten Vergleich verzichtet werden soll. Analoges gilt für das IR-Spektrum des perdeuterierten Azulens. Die Spektren dafür sind relativ alt und unzuverlässig und weisen deshalb auch in den Zuordnungstabellen diverse fragwürdige Frequenzen auf.<sup>110</sup> Das simulierte Spektrum des perdeuterierten Azulens geht aus Abbildung 2.13 hervor, die einzelnen Frequenzen sind in Anhang A.1 zusammengefaßt. Zusätzlich zu den IR-Spektren wurden auch die Raman-Spektren berechnet. Die für die Intensitäten benötigten Ableitungen der Polarisierbarkeit stehen für DFT-Methoden bislang programmtechnisch nicht zur Verfügung. Daher wurden die Intensitäten numerisch bestimmt. Die Stärke der angelegten Feldkomponenten wurde zu 0.002 a.u. gewählt. Ein numerischer Test mit etwas höheren Feldstärken zeigte, daß diese Wahl bezüglich der Feldstärkenvariation stabile Werte liefert. Alle Rechnungen wurden wie für die IR-Spektren mit der vergleichsweise kleinen 6-31G\*-Basis durchgeführt.

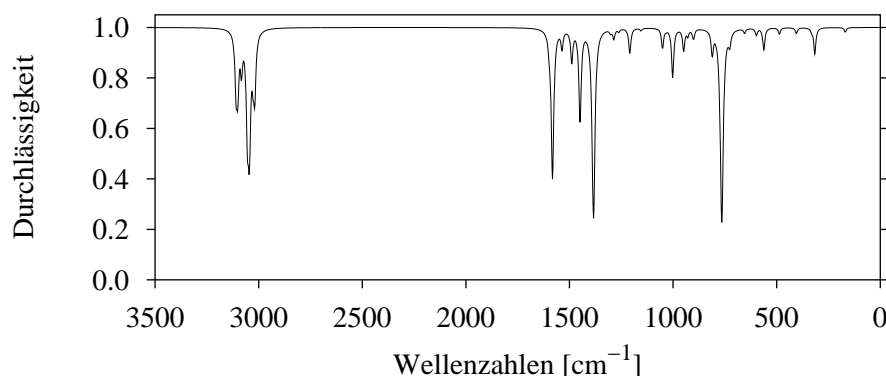


Abbildung 2.12: Simuliertes B3-LYP/6-31G\*-IR-Spektrum des Azulens.



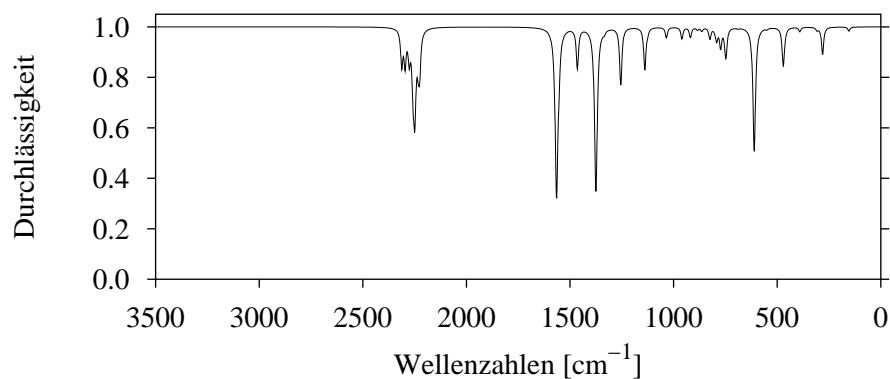


Abbildung 2.13: Simuliertes B3-LYP/6-31G\*-IR-Spektrum des perdeuterierten Azulens.

Diese Basis ist für eine zuverlässige Beschreibung der Gradienten der Polarisierbarkeit sicherlich nicht ausreichend und müßte durch diffuse Polarisationsfunktionen ergänzt werden. Die Verwendung solcher Basissätze stand jedoch außerhalb der technischen Möglichkeiten. Das berechnete Raman-Spektrum ist in Abbildung 2.14 gezeigt. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Daten<sup>R11</sup> war dieses die erste Studie zu DFT-berechneten Raman-Intensitäten. Ein Vergleich der DFT-Raman-

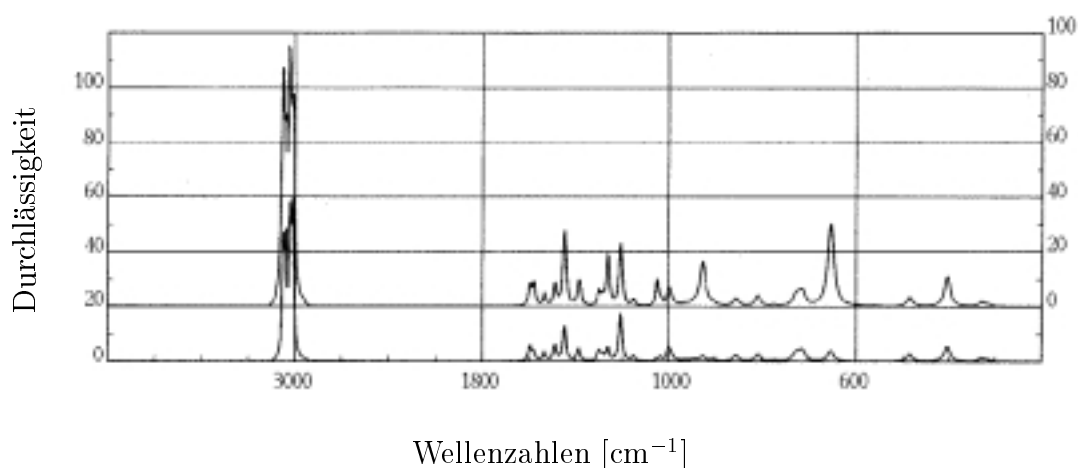


Abbildung 2.14: Simuliertes B3-LYP/6-31G\*-Raman-Spektrum des Azulens. Die obere Kurve entspricht dem Spektrum bei paralleler Polarisation, die untere bei senkrechter.

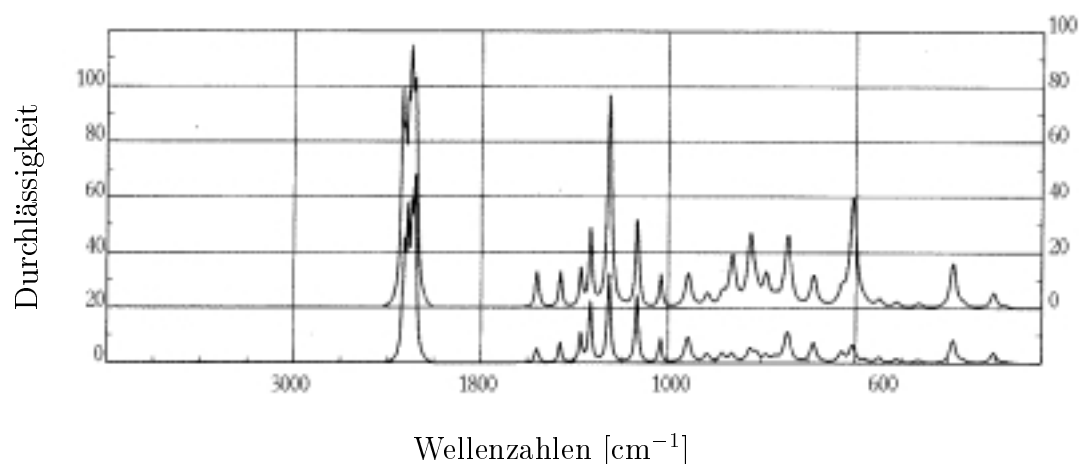


Abbildung 2.15: Simuliertes B3-LYP/6-31G\*-Raman-Spektrum des perdeuterierten Azulens. Die obere Kurve entspricht dem Spektrum bei paralleler Polarisation, die untere bei senkrechter Polarisation.

Intensitäten mit einfachen SCF-Raman-Intensitäten zeigt, daß sich diese deutlich bei den  $B_2$ -Frequenzen unterscheiden. Insofern führt die inhärent berücksichtigte Elektronenkorrelation in den DFT-Methoden auch zu einer deutlichen Verbesserung der Raman-Spektren, wie auch ein Vergleich mit den experimentellen Spektren von Chao und Khanna<sup>110</sup> zeigt. Das Raman-Spektrum des perdeuterierten Azulens geht aus Abbildung 2.15 hervor. Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die SQM-Methode in diesem Fall nicht nur die Analyse der IR- und Raman-Spektren des Azulens ermöglichte, sondern – bedingt durch die hohe Übereinstimmung der DFT- $B_2$ -Frequenzen mit den experimentellen Daten – auch die Struktur des Grundzustands des Moleküls. Allerdings war es aufgrund der ungewöhnlichen Struktur des Moleküls nötig, die übertragbaren Skalierungsfaktoren zu verfeinern und individuell an das Molekül anzupassen.

### 2.2.3 Reaktionsaufklärung anhand von IR-Spektren - heterocyclische Umlagerungsreaktionen in Benzofuroxanen

Benzofuroxane (Benzofurazan-1-oxide) sind von grundlegender Bedeutung in der medizinischen und pharmazeutischen Forschung. So fungieren sie z.B. als Inhibito-

ren in der Biosynthese von Nukleinsäuren<sup>112-115</sup> und zeigen auch Antitumoreigenschaften,<sup>116</sup> wobei sie jedoch ein mutagenes Potential<sup>117</sup> aufweisen und ihre Anwendung somit nicht unkritisch ist. Weiterhin sind zahlreiche Patente angemeldet worden, die die Verwendung von Benzofuroxanen als Herbizide, Fungizide, Insektizide etc. beinhalten.<sup>118-121</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften werden Benzofuroxane auch heute noch intensiv erforscht.<sup>122-124</sup> Die Geschichte der Benzofuroxane selbst ist vergleichsweise verwickelt,<sup>125</sup> und selbst 100 Jahre nach ihrer ersten Synthese<sup>126</sup> sind einige grundlegende Reaktionen noch immer nicht aufgeklärt. Inzwischen gibt es mehrere Übersichtsartikel<sup>125, 127-131</sup> zu dieser Substanzklasse, wobei der organisch-synthetische Aspekt ausführlicher diskutiert wird als die medizinisch-pharmazeutischen Anwendungen. Über die Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Signals konnte die Struktur des Benzofuroxans eindeutig aufgeklärt<sup>132</sup> und als unsymmetrisch identifiziert werden. Allerdings machten die Experimente auch deutlich, daß Benzofuroxan bei Raumtemperatur tautomerisiert, was die Frage nach den reaktiven Zwischenstufen aufkommen ließ. An dieser Stelle kamen noch einmal all diejenigen Strukturen zur Diskussion, die bereits 50 Jahre zuvor im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung des Benzofuroxans diskutiert worden waren. Eine Übersicht über die möglichen Zwischenstufen gibt Abbildung 2.16. Chemische Erfahrung und diverse Experimente ließen *ortho*-Dinitrosobenzol als mögliche Zwischenstufe am wahrscheinlichsten erscheinen, jedoch sprechen ebenso viele experimentelle Befunde dagegen. So reagiert Benzofuroxan z.B. nicht mit Dienen über

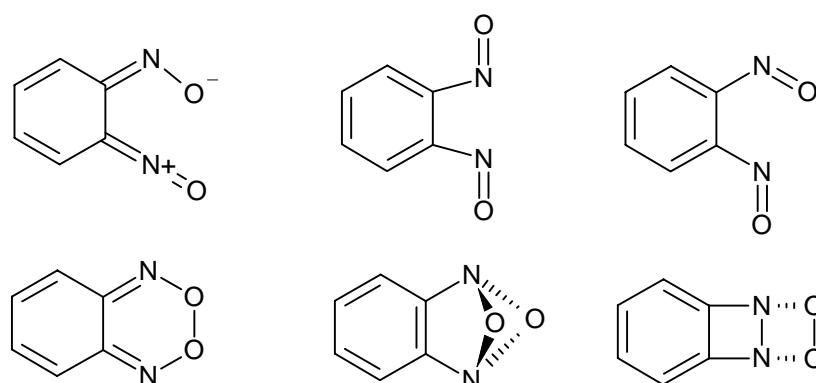
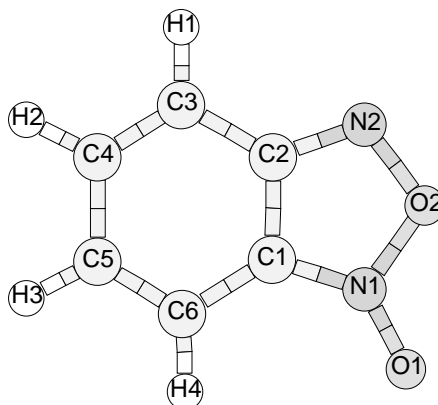


Abbildung 2.16: Diskutierte Zwischenstufen innerhalb der Tautomerisierung des Benzofuroxans.

eine Hetero-Diels-Alder Reaktion zu den entsprechenden 2-(2-Nitroso-phenyl)-3,6-dihydro-2*H*-[1,2]oxazinen.<sup>133,134</sup> Anfang der 90er Jahre führten dann gleich drei Arbeitsgruppen<sup>135-137</sup> unabhängig voneinander Photolyse-Experimente in Argon- und Xenon-Matrix durch und beobachteten dabei eine IR-Bande bei  $1515\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der Existenz dieser Bande und der Befunde der UV-Spektren wurde damit *ortho*-Dinitrosobenzol als Zwischenstufe bestätigt, wobei die Einschränkung darin gesehen werden muß, daß es sich bei diesen Experimenten um photochemische Prozesse handelt und nicht um thermisch induzierte Reaktionen.

Aus diesem Grund begannen mehrere Arbeitskreise, diese Reaktionen quantenchemisch zu untersuchen.<sup>R15,138,139</sup> Die Problematik besteht nun darin, daß Benzofuroxane hinsichtlich der Energie und Struktur extrem korrelationsempfindlich sind und somit einen erheblichen Rechenaufwand erfordern. Allerdings zeigen bereits einfache RHF-Rechnungen,<sup>138</sup> daß von den in Abbildung 2.16 dargestellten Strukturen *ortho*-Dinitrosobenzol die stabilste ist. In der vorliegenden Arbeit sollen nun definitiv die experimentellen Befunde mit den quantenchemischen in Einklang gebracht werden, um den Reaktionsmechanismus prinzipiell zu verstehen. Das heißt zum einen, daß die aus Koaleszenztemperaturmessungen bekannte Aktivierungsbarriere<sup>132,140,141</sup> reproduziert werden muß, und zum anderen, daß das gemessene IR-Spektrum<sup>135</sup> mit den quantenchemischen Rechnungen in Einklang zu bringen ist. Nimmt man *ortho*-Dinitrosobenzol als Zwischenstufe an, so können prinzipiell zwei Mechanismen diskutiert werden. In beiden Fällen bildet sich nach der Ringöffnung *amphi*-1,2-Dinitrosobenzol, aus dem dann durch Rotation der einen oder anderen Nitrosogruppe entweder *anti*- oder *syn*-1,2-Dinitrosobenzol resultiert. Die beiden Mechanismen sind in Abbildung 2.17 gegenübergestellt. Zur Optimierung aller Strukturen (einschließlich der Übergangszustände) wurde eine 6-311G(d,p)-Basis verwendet. Alle Berechnungen erfolgten zudem auf RHF-, MP2- und B3-LYP-Niveau. In einem ersten Schritt wurde die Struktur des Benzofuroxans mit experimentellen kristallographischen Daten<sup>142</sup> verglichen. Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.17 gezeigt. Die HF-Geometrieparameter stimmen mit den Werten von Ponder *et al.*<sup>138</sup> und Friedrichsen<sup>131</sup> überein, sind aber in jeder Hinsicht unbefriedigend. Extreme Abweichungen können für die ungewöhnlich lange endocyclische N<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>-Bindung

Tabelle 2.17: Berechnete<sup>a</sup> und experimentelle Geometrieparameter (in Å und Grad) des Benzofuroxans.



r	HF	MP2	B3-LYP	Exp.	∠	HF	MP2	B3-LYP	Exp.
N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.208	1.201	1.214	1.235	C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	132.7	137.7	135.3	136.7
N <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	1.326	1.558	1.457	1.464	C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	108.5	101.7	105.3	106.7
N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1.357	1.318	1.364	1.381	N <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	110.7	110.3	109.8	108.2
C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	1.307	1.375	1.341	1.319	C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	105.2	106.9	106.1	105.9
C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	1.285	1.365	1.321	1.327	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	110.5	112.1	111.7	111.9
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.416	1.405	1.425	1.418	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	105.1	108.9	107.1	107.3
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.441	1.414	1.428	1.416	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -H <sub>1</sub>	122.9	122.2	122.5	(119)
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.341	1.384	1.365	1.347	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	117.4	118.9	118.1	(117)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.459	1.425	1.439	1.441	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>3</sub>	120.2	119.2	119.7	(128)
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.340	1.385	1.366	1.337	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>4</sub>	120.7	121.2	120.6	(120)
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	1.429	1.407	1.415	1.426	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	118.9	119.7	119.0	119.8
C <sub>3</sub> -H <sub>1</sub>	1.072	1.085	1.082	(0.95)	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	116.7	117.4	117.5	117.4
C <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	1.075	1.086	1.084	(1.04)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	123.3	121.9	122.6	122.2
C <sub>5</sub> -H <sub>3</sub>	1.074	1.086	1.083	(0.96)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	121.8	121.6	121.7	122.3
C <sub>6</sub> -H <sub>4</sub>	1.072	1.085	1.082	(0.87)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	115.7	115.9	116.2	116.3
					C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	123.5	123.4	123.1	122.0

<sup>a</sup> Alle Ergebnisse beziehen sich auf eine 6-311G(d,p)-Basis.

( $\Delta r = -0.138 \text{ \AA}$ ), aber auch die  $C_2=N_2$ -Bindung ( $\Delta r = -0.042 \text{ \AA}$ ) gefunden werden. Beide Bindungen unterliegen starken Veränderungen, sobald dynamische Korrelationseffekte störungstheoretisch durch das MP2-Verfahren erfaßt werden. Während HF beide Bindungen zu kurz beschreibt, überschießt MP2 in diesen Parametern ( $\Delta r = 0.094 \text{ \AA}$  und  $\Delta r = 0.038 \text{ \AA}$ ). Ähnliche Effekte wurden auch von Seminario *et al.*<sup>143</sup> für die analogen Bindungen im Furoxan gefunden. Die einzige zuverlässige Beschreibung dieser Struktur wird durch das B3-LYP-Dichtefunktional geliefert. Betrachtet man die mittleren absoluten Abweichungen dieser drei Methoden für alle Bindungslängen (mit Ausnahme der fragwürdigen experimentellen Daten für C-H-Bindungen), so stellt man fest (HF:  $0.027 \text{ \AA}$ ; MP2:  $0.038 \text{ \AA}$  und B3-LYP:  $0.014 \text{ \AA}$ ), daß MP2 sogar eine geringere Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturdaten zeigt als Hartree-Fock. Parallel zu diesen sehr ausgeprägten Unterschieden zeigt sich auch eine deutliche Methodenabhängigkeit der Ladungsverteilung. Zur Demonstration dieses Effekts sind die natürlichen Atomladungen einer *Natural-Atomic-Orbital*-Analyse nach Reed und Weinhold<sup>144,145</sup> in Tabelle 2.18 dargestellt. Diese Werte zeigen eine viel stärkere Bindungspolarisation auf HF-Niveau (insbesondere für die exocyclische N-O-Bindung) als für die beiden Korrelationsmethoden. Folglich resultiert für Benzofuroxan auf HF-Niveau auch ein deutlich größeres Dipolmoment ( $5.74 \text{ D}$ ) als auf MP2- oder B3-LYP-Niveau ( $3.83$  bzw.  $4.62 \text{ D}$ ). Der experimentelle Wert

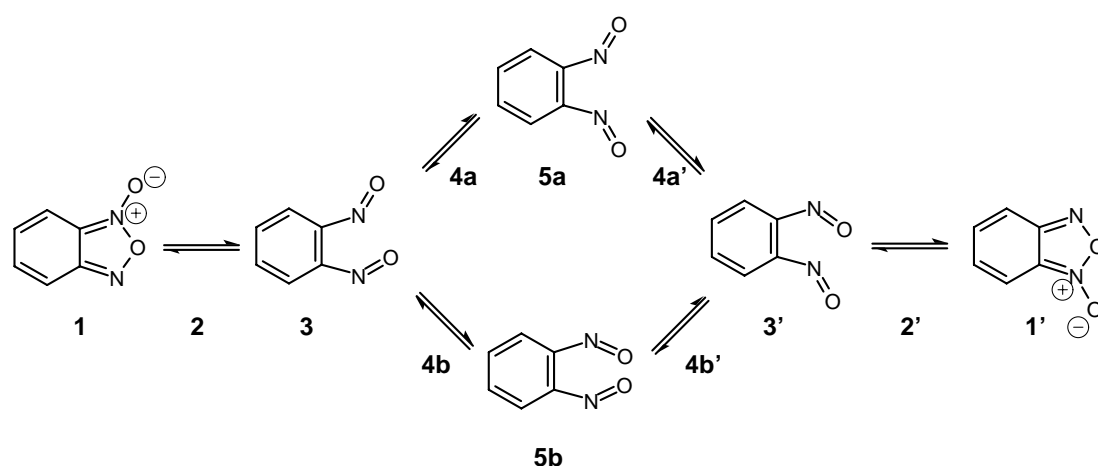


Abbildung 2.17: Reaktionspfade der Tautomerisierung des Benzofuroxans.

Tabelle 2.18: Natürliche Atomladungen<sup>a</sup> des Benzofuroxans.

Methode	Atom							
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>
RHF	0.023	0.190	-0.211	-0.129	-0.191	-0.155	0.507	-0.146
MP2	0.022	0.059	-0.163	-0.193	-0.178	-0.184	0.327	-0.066
B3-LYP	0.048	0.116	-0.195	-0.179	-0.190	-0.192	0.376	-0.103
Methode	Atom							
	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>		
RHF	-0.522	-0.194	0.214	0.196	0.199	0.221		
MP2	-0.288	-0.171	0.214	0.202	0.202	0.217		
B3-LYP	-0.373	-0.183	0.224	0.211	0.212	0.228		

<sup>a</sup> Alle Werte beziehen sich auf die 6-311G(d,p)-Basis.

von 5.29 D muß kritisch betrachtet werden, da er bereits 1941 ermittelt wurde.<sup>146</sup> Die Länge der exocyclischen N-O-Bindung kennzeichnet diese Bindung eindeutig als Doppelbindung, wohingegen eine *Natural Bond Analysis* lediglich eine Einfachbindung anzeigt. Vergleicht man typische N=O-Doppelbindungen (z.B. in Nitrosomethan mit 1.22 Å) mit der exocyclischen N<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>-Bindung (1.235 Å experimentell), so kann dieser Befund nur durch den zwitterionischen Charakter dieser Bindung erklärt werden. Der ionische Charakter der Bindung verkürzt die Bindungslänge so stark, daß er im Bereich einer typischen kovalenten N=O-Doppelbindung liegt.

Ein Vergleich der Strukturen für *ortho*-Dinitrosobenzol ist kaum möglich, selbst wenn einfaches Nitrosobenzol herangezogen würde, da aromatische Nitrosoverbindungen im Festkörper dimerisieren<sup>147,148</sup> und somit einen Vergleich mit Kristallstrukturen nicht zulassen. Die starke Methodenabhängigkeit der endocyclischen N-O-Bindung läßt erwarten, daß diese Unterschiede im Übergangszustand der Ringöffnung noch ausgeprägter hervortreten. Tatsächlich wird dieser Effekt gefunden, und so variiert der N-O-Abstand im Bereich von 1.705 (RHF) bis 2.069 Å (B3-LYP). Die Geometrieparameter sind in Anhang A.2 zusammengefaßt. Die Gesamt- und

Tabelle 2.19: Energien<sup>a</sup> und Dipolmomente der Gleichgewichtsstrukturen und Übergangszustände innerhalb der Tautomerisierung des Benzofuroxans.

Struktur	Sym. <sup>b</sup>	NIMAG <sup>c</sup>	E <sub>tot</sub> [E <sub>h</sub> ]	ZPE [kcal/mol]	E <sub>rel</sub> <sup>d</sup> [kcal/mol]	μ <sup>e</sup> [D]
HF						
<b>1</b>	C <sub>s</sub>	0	-488.064517	65.76	0.00	5.74
<b>2</b>	C <sub>1</sub>	1	-488.018282	63.61	27.09	6.06
<b>3</b>	C <sub>1</sub>	0	-488.086319	63.55	-15.65	5.10
<b>4a</b>	C <sub>1</sub>	1	-488.082112	63.09	-13.43	4.83
<b>4b</b>	C <sub>1</sub>	1	-488.080003	63.18	-12.02	5.13
<b>5a</b>	C <sub>2v</sub>	0	-488.089282	63.37	-17.67	4.89
<b>5b</b>	C <sub>2</sub>	0	-488.081791	63.41	-12.94	5.26
MP2						
<b>1</b>	C <sub>s</sub>		-489.643288		0.00	3.83
<b>2</b>	C <sub>1</sub>		-489.603589		24.91	4.82
<b>3</b>	C <sub>1</sub>		-489.621371		13.75	4.66
<b>4a</b>	C <sub>1</sub>		-489.615521		17.42	4.37
<b>4b</b>	C <sub>1</sub>		-489.614766		17.89	4.49
<b>5a</b>	C <sub>2v</sub>		-489.622323		13.16	4.63
<b>5b</b>	C <sub>2</sub>		-489.616832		16.01	4.71
B3-LYP						
<b>1</b>	C <sub>s</sub>	0	-490.960041	60.30	0.00	4.62
<b>2</b>	C <sub>1</sub>	1	-490.940282	58.73	10.88	5.09
<b>3</b>	C <sub>1</sub>	0	-490.942564	58.60	9.32	5.34
<b>4a</b>	C <sub>1</sub>	1	-490.933592	58.08	14.45	4.90
<b>4b</b>	C <sub>1</sub>	1	-490.933306	58.08	14.63	5.24
<b>5a</b>	C <sub>2v</sub>	0	-490.942501	58.37	9.14	5.14
<b>5b</b>	C <sub>2</sub>	0	-490.934549	58.24	14.00	5.45

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf die 6-311G(d,p)-Basis. <sup>b</sup> Molekulare Punktgruppe. <sup>c</sup> Anzahl negativer Eigenwerte der Hesseschen Matrix. <sup>d</sup> Korrigiert durch skalierte Nullpunktsenergien (vgl. Text). <sup>e</sup> Dipolmoment.

Relativenergien aller Strukturen gehen zusammen mit den dazugehörigen Dipolmomenten aus Tabelle 2.19 hervor. Die Nullpunktskorrekturen (ZPE) sind für die



MP2-Rechnungen nicht angegeben, da Frequenzrechnungen für diese Moleküle aus rechentechnischen Gründen nicht durchgeführt werden konnten. Die Relativenergien für HF und B3-LYP in Tabelle 2.19 wurden durch die ZPE korrigiert, wobei diese für die HF-Rechnungen mit einem Faktor 0.893 und für B3-LYP-Rechnungen mit 0.963 skaliert wurden. Abbildung 2.18 zeigt das Reaktionsprofil für den Mechanismus **a**. Die Abbildung zeigt erhebliche Unterschiede zwischen den drei verwendeten Methoden. Die Unterschiede zwischen HF und MP2 wurden bereits von Ponder *et al.*<sup>138</sup> sowie von Seminario *et al.*<sup>143</sup> auf der Basis HF-optimierter Strukturen diskutiert. Es ist offensichtlich, daß die falsche Beschreibung der Geometrie des Benzofurox-

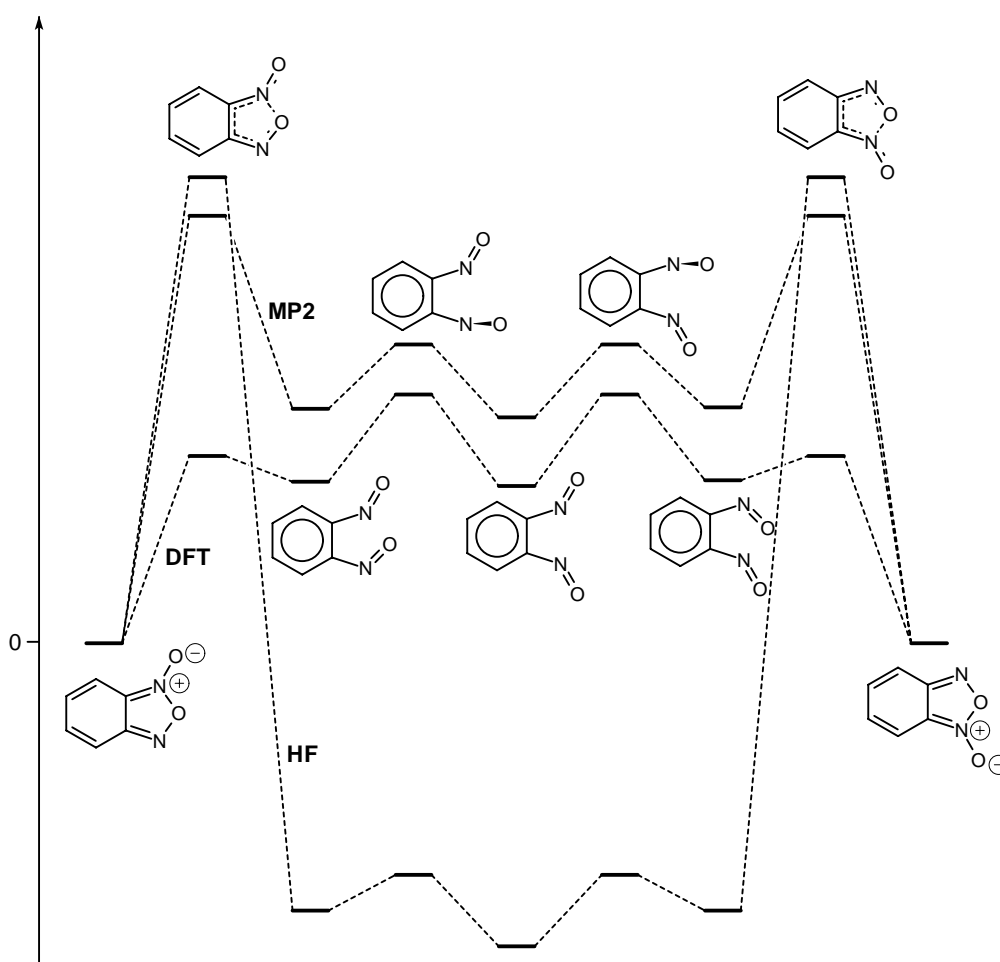


Abbildung 2.18: Energetisches Reaktionsprofil der Tautomerisierung des Benzofuroxans.

ans auf HF-Niveau zu einer starken Überschätzung der Gesamtenergie des Moleküls führt. Deshalb erscheinen die *ortho*-Dinitrosobenzol-Konformere stabiler, was jedoch gegen die experimentellen Befunde spricht und somit nicht richtig sein kann. Das gleiche muß auch für den Übergangszustand **2** angenommen werden, in dem der N<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>-Abstand viel geringer ist als auf MP2- oder B3-LYP-Niveau. Zudem stimmt eine Barriere von 27 kcal/mol in keiner Weise mit experimentellen Daten überein, da  $\Delta G^\ddagger$  über Koaleszenztemperaturmessungen zu  $14.0 \pm 0.2$  kcal/mol und  $\Delta S^\ddagger$  zu  $5.1 \pm 2.3$  cal/mol·K bestimmt wurde.<sup>140</sup>

Trotz der extremen Überschätzung der N<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>-Bindungslänge korrigiert MP2 das Energieprofil in der Hinsicht, daß die *ortho*-Dinitrosobenzol-Konformere im Vergleich zu Benzofuroxan destabilisiert werden. Dennoch liegt der Übergangszustand **2** um ungefähr 11 kcal/mol zu hoch. Die Situation ändert sich gänzlich, wenn man die DFT-Rechnungen betrachtet: Die Reaktion wird nicht mehr durch den Übergangszustand **2** dominiert, der jetzt unterhalb der Sattelpunkte für die Rotationen der Nitrosogruppen liegt. Letztere stimmen mit einer Relativenergie von 14.5 kcal/mol in hohem Maß mit den experimentellen Daten überein. Allerdings liegt die Barriere für den Reaktionsweg **b** exakt in der gleichen Größenordnung (14.6 kcal/mol), obwohl *syn*-1,2-Dinitrosobenzol **5b** 4.9 kcal/mol höher liegt als *anti*-1,2-Dinitrosobenzol **5a**. So gesehen kann nicht gefolgert werden, daß **5a** die wahrscheinlichste Zwischenstufe dieser Reaktion ist. Die DFT-Rechnungen weisen sie auf jeden Fall als die stabilste Zwischenstufe aus, wenngleich sie auch nur 0.2 kcal/mol stabiler ist als *amphi*-1,2-Dinitrosobenzol **3**. Dies kann sich auf höherem Korrelationsniveau durchaus wieder ändern. Der energetische Unterschied zwischen den Strukturen **3** und **5a** beträgt lediglich 0.6 kcal/mol auf MP2-Niveau, wohingegen HF 2.0 kcal/mol vorhersagt. Diese Werte stehen in Kontrast zu anderen Studien,<sup>149</sup> in denen eine Stabilisierung von **5a** relativ zu **3** bis zu 7.0 kcal/mol gefunden wurde. Allerdings wandten die betreffenden Autoren auch einfachere quantenchemische Verfahren an.

Das eigentliche Problem innerhalb dieser Betrachtung liegt darin, daß das B3-LYP-Funktional zwar bekannt dafür ist, zuverlässige Geometrien zu liefern, es auf der anderen Seite aber auch Hinweise gibt, daß die B3-LYP-Energien weniger zu-

verlässig sind. So weisen Zhang *et al.*<sup>150</sup> und Glukhovtsev *et al.*<sup>151</sup> darauf hin, daß das B3-LYP-Funktional Aktivierungsbarrieren im Vergleich zu CCSD(T)-Rechnungen und experimentellen Daten unterschätzt. Aus diesem Grund wurden zu einem späteren Zeitpunkt alle Strukturen des Reaktionsschemas 2.17 auf MP4(SDQ)/6-31G\*-Niveau neu optimiert und anschließend Energieberechnungen auf CCSD(T)-Niveau mit einer modifizierten cc-pVTZ-Basis durchgeführt. Die Modifizierung besteht darin, daß *f*-Funktionen ausschließlich für Stickstoff- und Sauerstoffatome zur Verfügung gestellt wurden, wohingegen das Kohlenstoffgerüst die cc-pVTZ-Basis nur bis zu den *d*-Funktionen hin erfaßt. Wasserstoffatome wurden durch eine cc-pVDZ-Basis beschrieben. Die MP4(SDQ)-Geometrien stimmen bis auf den Übergangszustand, der den Bindungsbruch des Furoxanrings beschreibt, in hohem Maß mit den B3-LYP-Daten überein. Auch die kritische Bindungslänge der endocyclischen N-O-Bindung wird durch MP4(SDQ) gut beschrieben. Im fraglichen Übergangszustand **2** erhält man auf MP4(SDQ)-Niveau eine um 0.2 Å kürzere Bindung als mit B3-LYP. Eine definitive Entscheidung, welche Methode die Struktur besser beschreibt, kann hier nicht getroffen werden. Die nachstehende Tabelle zeigt die Energien der CCSD(T)-Rechnungen. Da auf CCSD(T)-Niveau keine Nullpunktskorrekturen gerechnet werden konnten, wurden in Tabelle 2.20 zum einen die unkorrigierten Relativenergien wiedergegeben, zum anderen aber auch CCSD(T)-Relativenergien mit einer B3-LYP-ZPE-Korrektur. Diese Vorgehensweise ist dadurch gerechtfertigt, daß die B3-LYP-Frequenzen in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten sind und zudem nach einer Skalierung nicht mehr (sehr) methodenabhängig sein sollten. In Abbildung 2.19 sind die Relativenergien graphisch dargestellt. Die Diskrepanz zwischen den B3-LYP- und CCSD(T)-Ergebnissen ist dramatisch. Alle Konformere des *ortho*-Dinitrosobenzols und die dazugehörigen Übergangszustände liegen – relativ zu den CCSD(T)-Rechnungen – bei Verwendung des B3-LYP-Funktionals um 2.0 bis 4.5 kcal/mol höher. Da die Referenzstruktur frei wählbar ist, muß jedoch auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß Benzofuroxan durch das B3-LYP-Funktional zu stabil beschrieben wird, was aufgrund der ungewöhnlichen elektronischen Struktur dieses Moleküls wahrscheinlicher ist. Allerdings kann das auf der Basis der berechneten Daten nicht eindeutig entschieden werden. Der fundamentalste Unterschied besteht aber darin, daß der geschwindigkeitsbestimmende

Tabelle 2.20: CCSD(T)-Absolut- und Relativenergien der Strukturen innerhalb der Tautomerisierung des Benzofuroxans.

Struktur	Sym. <sup>a</sup>	NIMAG <sup>b</sup>	E <sub>tot</sub> <sup>c</sup>	E <sub>rel</sub>	E <sub>rel</sub> <sup>d</sup>
			[E <sub>h</sub> ]	[kcal/mol]	[kcal/mol]
<b>1</b>	C <sub>s</sub>	0	-489.945752	0.00	0.00
<b>2</b>	C <sub>1</sub>	1	-489.920408	15.90	14.39
<b>3</b>	C <sub>1</sub>	0	-489.930272	9.71	8.07
<b>4a</b>	C <sub>1</sub>	1	-489.925071	12.98	10.83
<b>4b</b>	C <sub>1</sub>	1	-489.924370	13.42	11.28
<b>5a</b>	C <sub>2v</sub>	0	-489.931421	8.99	7.13
<b>5b</b>	C <sub>2</sub>	0	-489.925869	12.48	10.50

<sup>a</sup> Molekulare Punktgruppe. <sup>b</sup> Anzahl negativer Eigenwerte der Hesseschen Matrix. <sup>c</sup> CCSD(T)/„cc-pVTZ“-Energie, wobei „cc-pVTZ“ die modifizierte *triple* –  $\zeta$ -Basis kennzeichnet (vgl. Text). <sup>d</sup> Korrigiert durch skalierte B3-LYP-Nullpunktsenergien.

Schritt in den CCSD(T)-Rechnungen die Öffnung des Furoxanrings ist, während es in den Dichtefunktionalrechnungen die Rotation der Nitrosogruppen ist. Unter Annahme der Quasistationarität (Bodenstein-Prinzip) für alle Konformere des *ortho*-Dinitrosobenzols erhält man für die Aktivierungsenthalpie der Gesamtreaktion 14.7 (B3-LYP) und 14.5 kcal/mol (CCSD(T)) im Vergleich zum experimentellen Wert von 15.5 kcal/mol. Sowohl die B3-LYP- als auch die CCSD(T)-Barriere stimmt in hohem Maß mit den experimentellen Daten überein.

Im Rahmen der Diskussion, ob CCSD(T) die exaktere Beschreibung der Energieverhältnisse liefert, muß die Frage gestellt werden, ob Benzofuroxan generell durch eine Eindeterminantenmethode zuverlässig beschrieben werden kann. Zur Überprüfung solcher Effekte wurde die  $T_1$ -Diagnose von Lee und Taylor<sup>152,153</sup> herangezogen. Diese Autoren nutzen die Euklidische Norm der *Coupled-Cluster*-Amplituden für die Einfachanregungen, dividiert durch die Wurzel der Anzahl der korrelierten Elektronen, um über die Relevanz von nichtdynamischen Korrelationseffekten zu entscheiden. Als Schwellenwert schlagen sie 0.02 vor,<sup>152</sup> d.h., wenn eine CCSD-

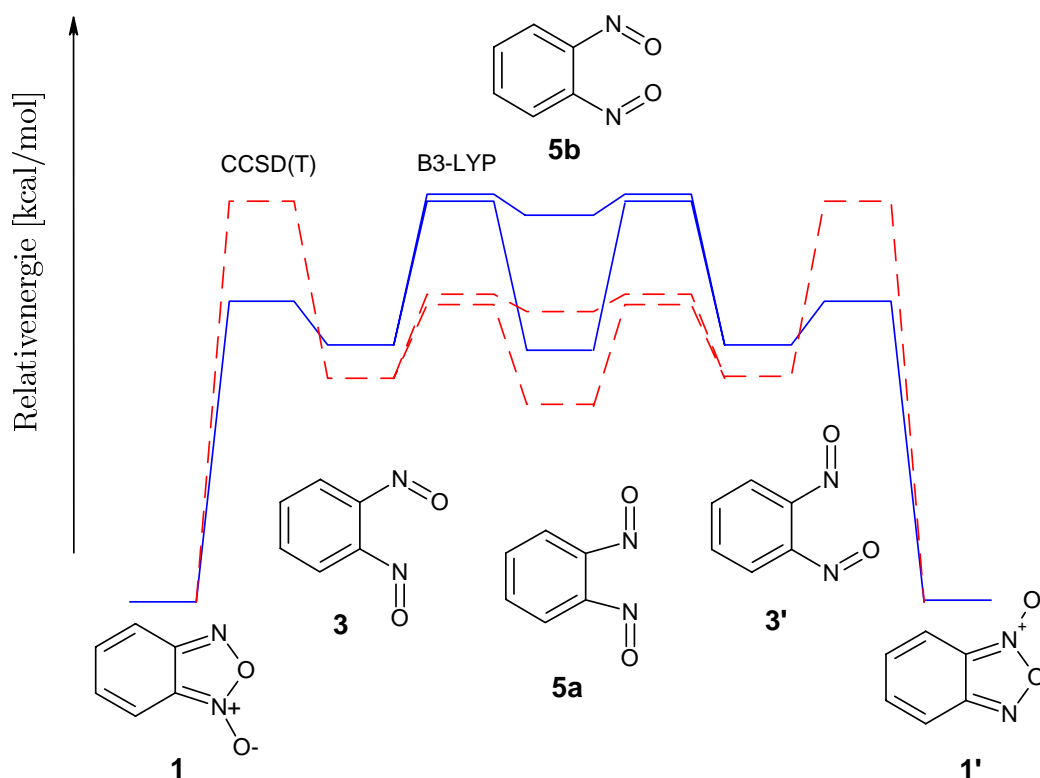


Abbildung 2.19: B3-LYP- und CCSD(T)-Reaktionsprofile der Tautomerisierung des Benzofuroxans.

Rechnung einen höheren Wert als 0.02 liefert, ist davon auszugehen, daß Multikonfigurationseffekte die Energie beeinflussen. Die  $T_1$ -Werte für Benzofuroxan **1** und *anti*-1,2-Dinitrosobenzol **5a** liegen bei 0.02 und 0.015. Der Wert für unsubstituiertes Benzofuroxan könnte die Ergebnisse in Zweifel ziehen, da er genau auf der Grenze liegt. Jedoch gibt es zwei Argumente, die dafür sprechen, daß die CCSD(T)-Rechnungen zuverlässig sind. Zum einen ist die  $T_1$ -Diagnose von Lee und Taylor etwas vom Basissatz abhängig. Die angegebenen Werte beziehen sich auf das Basissatzlimit und so muß man davon ausgehen, daß die hier mit der modifizierten cc-pVTZ-Basis berechneten Werte leichte Abweichungen zeigen. Die Autoren berichten, daß die mit der  $T_1$ -Diagnose berechneten Werte mit wachsender Basis kleiner werden, und so wurden Abweichungen bis zu 0.005 gefunden.<sup>153</sup> Insofern müssen die für **1** und **5a** gefundenen Werte als obere Grenzwerte angesehen werden. Schwerwiegender ist jedoch das zweite Argument. So berichten Lee und Taylor des weiteren, daß die

Berücksichtigung von Dreifachanregungen das Kriterium deutlich verschieben. So fanden sie eine hohe Übereinstimmung zwischen CCSD(T)- und MRCI-Rechnungen bei einem  $T_1$ -Wert von 0.04. Da Dreifachanregungen dieser Art in der vorliegenden Studie ebenfalls berücksichtigt wurden, ist zu erwarten, daß der Energieunterschied zwischen Benzofuroxan und *anti*-1,2-Dinitrosobenzol zuverlässig durch die CCSD(T)-Rechnungen reproduziert wird. Schwieriger ist die Argumentation für den Übergangszustand **2**. Für diese Struktur wurde ein  $T_1$ -Wert von 0.034 berechnet. Die Wahrscheinlichkeit, daß hier die Energie noch Korrekturen durch einen Multikonfigurationsansatz erfährt, ist etwas größer.

Wie am Anfang dieses Kapitels erwähnt, wurde bei der Photolyse von Benzofuroxan in Xenon-Matrix<sup>135</sup> eine Zwischenstufe gefunden, die man mit Hilfe eines IR-Spektrums als *ortho*-Dinitrosobenzol identifizierte. Was dabei jedoch nicht eindeutig geklärt werden konnte, war die bevorzugte Konformation, die auch Aufschluß über den Mechanismen geben sollte. Es wurde daher versucht, das experimentelle IR-Spektrum mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen zu reproduzieren. Eine solche Reproduktion ist sehr schwierig, da sich dieses Spektrum aus Benzofuroxan, den drei Konformeren des 1,2-Dinitrosobenzols sowie weiteren, unbekanntem Photoprodukten zusammensetzen kann. Auf der anderen Seite beschreibt eine Analyse von IR-Spektren mehrerer Komponenten mit Hilfe quantenchemischer Datenbanken eine völlig neue, bisher nicht versuchte Vorgehensweise in der Reaktionsaufklärung. Zudem ist eine solche Studie von den uneindeutigen Energiebetrachtungen der Reaktion unabhängig und kann somit weiterführende Erklärungen liefern.

Die Anwendbarkeit der übertragbaren Skalierungsfaktoren, wie sie in Kapitel 2.1 beschrieben wurde, kommt – bedingt durch das ungewöhnliche Furoxan-Strukturmotiv – bei den hier betrachteten Molekülen an ihre Grenzen. Daher wurde in einem ersten Schritt der Satz der Skalierungsfaktoren an die Besonderheiten dieser Heterocyclen angepaßt. Tabelle 2.21 stellt die neuen Skalierungsfaktoren den übertragbaren gegenüber. Zur Anpassung wurden die IR-Spektren von Benzofuroxan und Nitrosobenzol genauer untersucht und in den Trainingsatz, wie er in Kapitel 2.1 beschrieben wurde, aufgenommen. Für beide Moleküle konnte eine große Anzahl

der Fundamentalschwingungen eindeutig identifiziert werden. Eine Berechnung des Benzofuroxan-Spektrums mit Hilfe der übertragbaren Skalierungsfaktoren lieferte maximale Abweichungen von  $22 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Genauigkeit war zwar ausreichend, um die Banden des Benzofuroxans prinzipiell zu identifizieren, sie reichte jedoch nicht zur Bestimmung eines zusammengesetzten Spektrums aus, in dem sich die Fehler addieren können. Um jedoch nicht die Skalierungsfaktoren an zu wenigen Molekülen zu justieren und somit die notwendige Übertragbarkeit der Faktoren zu verlieren, wurden diejenigen Skalierungsfaktoren unverändert aus dem alten Datensatz übernommen, die primär nicht von dem besonderen Strukturmotiv des Furoxanrings abhängig sind. Dabei handelt es sich vor allem um die Faktoren, die den Sechsering, die C-H-Biegeschwingungen und die Ringdeformationen betreffen. Die neu eingeführten bzw. veränderten Faktoren sind in erster Linie durch die NO-aktiven Schwingungen beeinflusst. Die Spektren für Benzofuroxan und Nitrosobenzol, die im Rahmen dieser Studie vollständig analysiert und aufgeklärt wurden und entscheidend zum Verständnis des zusammengesetzten Spektrums beigetragen haben, sollen hier kurz besprochen werden. Die 36 Fundamentalschwingungen des Benzofuroxans können innerhalb der  $C_s$ -Symmetrie in 25 A' und 11 A'' IR-aktive Schwingungen

Tabelle 2.21: B3-LYP/6-31G\*-Skalierungsfaktoren für die Kraftkonstanten des Benzofuroxans und Dinitrosobenzols.

Nr. Interne Koordinate	ISF <sup>c</sup>	TSF
1 CC- und CN-Bindungen	0.936	0.922
2 NO-Bindungen	0.890	0.922
3 CH-Bindungen <sup>a</sup>	0.920	0.920
4 CCC-, CNO-, CCN-Winkel <sup>a</sup>	0.990	0.990
5 CCH-Winkel <sup>a</sup>	0.950	0.950
6 H-Deformationen <sup>a,b</sup>	0.976	0.976
7 Ringtorsionen	0.986	0.935
8 CCNO-Torsionen	0.725	0.831

<sup>a</sup> Nicht speziell für Benzofuroxan und Nitrosobenzol optimiert. <sup>b</sup> Aus der Molekülebene herauszeigend. <sup>c</sup> Individueller Skalierungsfaktor.

gruppiert werden. Ein Vergleich der berechneten SQM-Frequenzen mit experimentellen Frequenzen ist in Tabelle 2.22 enthalten.

Tabelle 2.22: B3-LYP/6-31G\*-berechnete und experimentelle Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten ( $\text{km/mol}$ ) des Benzofuroxans.

Nr.	ID	SQM	Int.	Exp. <sup>a,b</sup>	Exp. <sup>c,b</sup>	Zuordnung
1	A''	160.1	1.0			Verdrehung des 6-Rings ( <i>Twist</i> )
2	A''	193.8	0.1			Ringtorsion ( <i>Butterfly</i> )
3	A'	283.8	0.9			Ringtorsion
4	A''	327.4	2.7			Ringdeformation (Umschlag)
5	A''	422.7	2.5			Ringdeformation
6	A'	467.4	1.1			Öffnung des 5-Rings
7	A''	473.1	2.5			Ringdeformation ( <i>Squeezing</i> )
8	A'	523.4	1.5			Boot-Deformation des 6-Rings
9	A''	559.4	1.0		563 (w)	Umschlag- und Boot-Deformation
10	A'	572.3	9.9		574 (m)	Ringdeformation
11	A'	670.5	6.5	669 (w)	666 (w)	Öffnung des 6-Rings u. Ringdeformation
12	A''	740.7	0.7	739 (w)	737 (m)	Kombinierte Ringdeformationen
13	A''	747.9	61.8	746 (m)	746 (m)	H-Auslenk. aus der Ringebene (+,+,+,+) <sup>d</sup>
14	A'	761.7	3.8	760 (w)		Atmungsbewegung des 6-Rings
15	A'	825.5	5.5	837 (w)	833 (w)	Antisymm. endo-NO-Streckschwingung
16	A''	846.6	0.4			H-Auslenk. aus der Ringebene (+,+,-,-) <sup>d</sup>
17	A'	895.3	10.2	895 (w)	892 (w)	Ringdeformation
18	A''	952.9	0.2			H-Auslenk. aus der Ringebene (+,-,-,+) <sup>d</sup>
19	A'	973.9	1.3			C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Dehnung und H-Deformation
20	A''	986.0	0.0			H-Auslenk. aus der Ringebene (+,-,+,-) <sup>d</sup>
21	A'	1021.0	53.1	1020 (m)	1017 (m)	Symm. endo-NO-Streckschwingung
22	A'	1121.2	5.7	1126 (w)	1122 (w)	CCH-Biegeschwingung
23	A'	1151.7	1.2	1151 (vw)		CCH-Biegeschwingung
24	A'	1200.6	9.3	1205 (w)	1202 (w)	CCH-Biege- und CN-Streckschwingung
25	A'	1286.3	1.9			CCH-Biegeschwingung
26	A'	1366.6	1.9	1358 (w)	1354 (w)	CCH-Biege- und CN-Streckschwingung
27	A'	1415.2	8.7	1427 (w)	1424 (w)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -Dehnungen

<sup>a</sup> Entnommen Referenz [136]; <sup>b</sup> s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr.

<sup>c</sup> Entnommen Referenz [137]; <sup>d</sup> +, - symbolisieren die Phase der Bewegung der vier Wasserstoffatome.



Tabelle 2.22: B3-LYP/6-31G\*-berechnete und experimentelle Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten ( $\text{km/mol}$ ) des Benzofuroxans (Fortsetzung).

Nr.	ID	SQM	Int.	Exp. <sup>a,b</sup>	Exp. <sup>c,b</sup>	Zuordnung
28	A'	1450.0	5.1	1446 (w)	1444 (w)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> /C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -Dehnungen
29	A'	1505.1	24.1	1492 (m)	1489 (m)	CN- und CC-Dehnungen
30	A'	1547.0	55.3	1545 (s)	1545 (s)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> /C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -Dehnungen
31	A'	1606.5	206.3	1598 (s)	1597 (s)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> - und exo-NO-Streckschw.
32	A'	1633.1	286.8	1622 (s)	1622 (s)	CN- und exo-NO-Streckschwingungen
33	A'	3069.1	6.9			Antisymm. CH-Streckschwingung
34	A'	3082.7	6.2			Symm. CH-Streckschwingung
35	A'	3099.5	3.4			Antisymm. CH-Streckschwingung
36	A'	3103.7	3.9			Symm. Streckschwingung

<sup>a</sup> Entnommen Referenz [136]; <sup>b</sup> s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr.

<sup>c</sup> Entnommen Referenz [137]; <sup>d</sup> +, - symbolisieren die Phase der Bewegung der vier Wasserstoffatome.

Nicht alle Frequenzen konnten experimentell oder in früheren theoretischen Arbeiten identifiziert werden. Die niedrigen Frequenzen unterhalb  $500 \text{ cm}^{-1}$  wurden vermutlich wegen ihres schwachen Signals nicht gefunden. Die experimentell stärksten Banden liegen bei  $1622$  und  $1598 \text{ cm}^{-1}$ . Die SQM-Technik verschiebt diese A'-Schwingungen nach  $1633$  und  $1607 \text{ cm}^{-1}$ . Die Streckung der polaren exocyclischen N-O-Bindung ist für die bemerkenswert hohen Intensitäten verantwortlich. Es gibt einige kleinere Abweichungen der Rechnungen von den experimentellen Daten, vor allem für schwache A'-Schwingungen:  $1358$  (exp.) zu  $1367 \text{ cm}^{-1}$  (theor.),  $1427$  (exp.) zu  $1415 \text{ cm}^{-1}$  (theor.) und  $837$  (exp.) zu  $826 \text{ cm}^{-1}$  (theor.). Die mittelstarke Bande bei  $1492 \text{ cm}^{-1}$  wurde zu  $1505 \text{ cm}^{-1}$  berechnet. Obwohl diese Abweichungen für die SQM-Methode als relativ groß betrachtet werden müssen, ist die Reproduktion des experimentellen Spektrums alles in allem exzellent. Experimentell wurde eine Fundamentalschwingung bei  $1528 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert, die in den Berechnungen jedoch nicht gefunden werden konnte und als Kombinationsbande betrachtet werden muß. Die Frequenzen der beiden A''-Schwingungen bei  $741$  und  $748 \text{ cm}^{-1}$  sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Banden bei  $739$  und  $746 \text{ cm}^{-1}$ . Allerdings stimmen die berechneten Intensitäten nicht mit

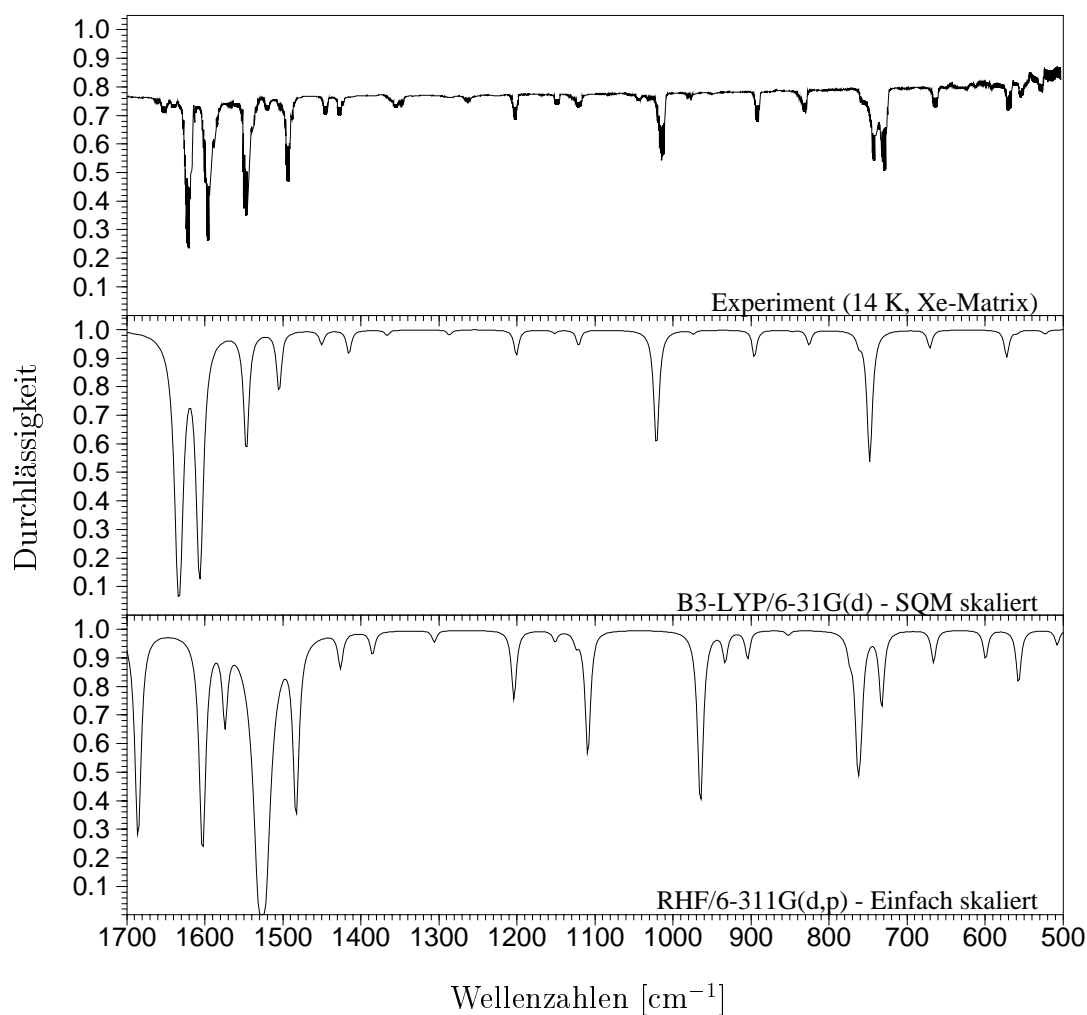


Abbildung 2.20: Das experimentelle, SQM-skalierte und einfach skalierte IR-Spektrum des Benzofuroxans.

den experimentellen Intensitäten überein, was, wie bereits in Kapitel 3.4 diskutiert, auf eine Kopplung durch Nichtdiagonalelemente zurückgeführt werden kann. Abbildung 2.20 zeigt das experimentelle, das B3-LYP/SQM-berechnete und ein einfach skaliertes RHF-Spektrum (Skalierungsfaktor: 0.89).<sup>154</sup> Da Benzofuroxan ein korrelationsempfindliches Molekül ist, ist es nicht weiter verwunderlich, daß das Spektrum auf RHF-Niveau nicht akkurat reproduziert werden kann. Noch vor wenigen Jahren wurde versucht, das IR-Spektrum von Benzofuroxan anhand solcher Rechnungen zu analysieren.<sup>138</sup> Nitrosobenzol wurde als zweites Molekül zur Verfeinerung der Skalierungsfaktoren ausgewählt, da (1) die strukturellen sowie schwingungspek-

troskopischen Ähnlichkeiten zu den Konformeren des *ortho*-Dinitrosobenzols sehr groß sind und (2) die Fundamentalschwingungen dieses Moleküls sorgfältig identifiziert und zugeordnet werden konnten.<sup>155</sup> Das experimentelle Spektrum wurde unter Bedingungen aufgenommen, die eine schnelle Dimerisierung des Moleküls verhindern. Das bedeutet aber auch, daß die Konzentration sehr gering gewählt werden mußte, weshalb die Absorptions- oder Durchlässigkeitsraten sehr niedrig sind. Um einen optimalen Gasdruck zu erzielen, wurde das Spektrum bei Raumtemperatur für den Bereich von 300 bis 3200  $\text{cm}^{-1}$  gemessen und bei ungefähr 323 K für den Bereich von 40 bis 650  $\text{cm}^{-1}$ . Die 33 Schwingungen des Moleküls in  $C_s$ -Symmetrie setzen sich aus 10  $A''$ -Banden und 23  $A'$ -Schwingungen zusammen. Tabelle 2.23 zeigt einen Vergleich mit SQM/B3-LYP-Frequenzen. Prinzipiell ist die Übereinstimmung des berechneten Spektrums mit dem experimentellen Spektrum von Bradley und Strauss<sup>155</sup> weniger zufriedenstellend als für Benzofuroxan. Ein Grund dafür kann in den starken Rotationsseitenbanden des Gasphasenspektrums gesehen werden. Insofern wäre ein Matrixspektrum für dieses Molekül wünschenswert. Eine erstaunlich gute Übereinstimmung zeigen die extrem niedrigen Frequenzen bei 101 (exp.) und 104  $\text{cm}^{-1}$  (theor.) der CCNO-Torsion und die Biegeschwingung der Nitrosogruppe (innerhalb der Molekülebene) bei 254 (exp.) und 253  $\text{cm}^{-1}$  (theor.). Die stärkeren Abweichungen liegen vor allem im Bereich unterhalb von 1000  $\text{cm}^{-1}$  vor. Die Schwingungen in diesem Bereich sind überwiegend schwache  $A''$ -Banden.

Tabelle 2.23: B3-LYP/6-31G\*-berechnete und experimentelle Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten (km/mol) des Nitrosobenzols.

Nr.	ID	SQM	Int.	Exp. <sup>a,b</sup>	Zuordnung
1	$A''$	103.5	0.2	101 (vw)	CCNO-Torsion
2	$A''$	226.0	0.4	200 (w)	N-Auslenkung aus der Ringebene
3	$A'$	252.7	2.3	254 (s)	NO-Biegeschwingung (in der Ringebene)
4	$A''$	416.2	0.0	420 (vw)	Ringdeformation ( <i>Twist</i> )
5	$A'$	440.5	0.8	438 (vw)	Ringatmung u. CN-Dehnung
6	$A''$	448.2	0.4	458 (w)	Boot-Deformation
7	$A'$	619.6	0.2		Ringdeformation

<sup>a</sup> Entnommen Referenz [155]. <sup>b</sup> s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr.

<sup>c</sup> +, - symbolisiert die Phase der fünf Wasserstoffatome.

Tabelle 2.23: B3-LYP/6-31G\*-berechnete und experimentelle Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten ( $\text{km/mol}$ ) des Nitrosobenzols (Fortsetzung).

Nr.	ID	SQM	Int.	Exp. <sup>a,b</sup>	Zuordnung
8	A'	674.2	10.1		Ringatmung u. CNO-Biegeschwingung
9	A''	693.6	15.0	682 (vs)	Sesseldeformation
10	A''	760.0	50.8	750 (vs)	H-Auslenk. aus der Ringebene (+,+,+,+,+) <sup>c</sup>
11	A'	818.3	32.3	812 (vs)	CNO-Biegeschwingung u. CN-Dehnung
12	A''	859.2	0.0	850 (s)	H-Auslenk. aus der Ringebene (+,+,0,-,-) <sup>c</sup>
13	A''	944.5	2.7	933 (s)	H-Auslenk. aus der Ringebene (+,0,-,0,+) <sup>c</sup>
14	A''	980.0	0.0		H-Auslenk. aus der Ringebene (+,-,0,+,-) <sup>c</sup>
15	A'	998.4	2.1	997 (vw)	Symm. Ringdeformation
16	A''	999.0	0.1	1002 (w)	H-Auslenk. aus der Ringebene (+,-,+,-,+) <sup>c</sup>
17	A'	1014.3	8.3	1018 (s)	CCH-Biegeschwingung
18	A'	1071.7	4.2	1067 (vw)	CCH-Biegeschwingung
19	A'	1108.8	139.8	1112 (vs)	CN-Dehnung u. CCH-Biegeschwingung
20	A'	1161.2	0.9	1158 (vw)	CCH-Biegeschwingung
21	A'	1172.9	12.5	1176 (s)	CN-Dehnung u. CCH-Biegeschwingung
22	A'	1310.2	9.2	1314 (s)	CCH-Biegeschwingung
23	A'	1334.1	14.8	1348 (vw)	Symm. CC-Dehnung
24	A'	1450.1	59.8	1455 (s)	CC-Dehnung u. CCH-Biegeschwingung
25	A'	1472.5	11.9	1477 (w)	CC-Dehnung u. CCH-Biegeschwingung
26	A'	1525.7	144.1	1523 (vs)	NO-Streckschwingung
27	A'	1603.6	1.0		Symm. CC-Dehnung
28	A'	1608.5	1.3	1615 (w)	Symm. CC-Dehnung
29	A'	3058.6	0.6	3052 (vw)	CH-Streckschwingung
30	A'	3069.8	9.9		CH-Streckschwingung
31	A'	3077.1	14.1	3080 (s)	CH-Streckschwingung
32	A'	3086.5	11.8		CH-Streckschwingung
33	A'	3094.5	4.8		CH-Streckschwingung

<sup>a</sup> Entnommen Referenz [155]. <sup>b</sup> s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr.

<sup>c</sup> +, - symbolisiert die Phase der fünf Wasserstoffatome.

Die größte Abweichung wurde für die Schwingung bei 200 (exp.) und 226  $\text{cm}^{-1}$  (theor.) ermittelt. Eine Differenz von 26  $\text{cm}^{-1}$  läßt vermuten, daß die experimentelle

Bande nicht korrekt identifiziert werden konnte. Deshalb wurde diese Schwingung nicht zur Optimierung der Skalierungsfaktoren verwendet. Alle anderen Abweichungen liegen unter  $15\text{ cm}^{-1}$ . Die schwache wannenförmige Deformationsschwingung des Benzolrings (Exp.:  $458\text{ cm}^{-1}$ ) wurde bei  $448\text{ cm}^{-1}$  berechnet. Eine ähnliche Abweichung ergab sich für die entsprechende Sesseldeformation ( $12\text{ cm}^{-1}$ ). Die mittelstarke A'-Bande, die bei  $674\text{ cm}^{-1}$  berechnet wurde, hat kein experimentelles Gegenstück in Tabelle 2.23. Man kann vermuten, daß diese Bande und die Bande bei  $694\text{ cm}^{-1}$  (theor.) ein Coriolis-Resonanzpaar bilden und beide in der experimentellen Bande bei  $682\text{ cm}^{-1}$  enthalten sind. Zwei Biegeschwingungen der Wasserstoffatome (aus der Molekülebene heraus) zeigen ähnlich große Fehler:  $750$  (exp.) zu  $760\text{ cm}^{-1}$  (theor.) und  $933$  (exp.) zu  $945\text{ cm}^{-1}$  (theor.). Alle Schwingungen oberhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  stimmen in hohem Maß mit dem Experiment überein. Die einzige Ausnahme stellt die Schwingung bei  $1334\text{ cm}^{-1}$  (theor.) dar, die vermutlich mit der bei  $1310\text{ cm}^{-1}$  (theor.) überlappt. Eine alternative Erklärung wäre, daß sie mit dem schwachen Signal bei  $1348\text{ cm}^{-1}$  identisch ist, jedoch bestätigen die Intensitäten diese Interpretation nicht. Leider ist in dem Artikel von Bradley und Strauss<sup>155</sup> keine Graphik des Nitrosobenzol-IR-Spektrums enthalten, weshalb bei der Betrachtung der Intensitäten nur auf die wenig aussagekräftigen Abkürzungen für schwache, mittelstarke und starke Intensitäten zurückgegriffen werden konnte. Jedoch liegen gerade bei den Intensitäten größere Abweichungen vor. So berichten Bradley und Strauss beispielsweise, daß die Banden bei  $254$ ,  $850$  und  $933\text{ cm}^{-1}$  (exp.) stark sein sollen, wohingegen die Rechnungen diesen Banden ( $253$ ,  $859$  und  $945\text{ cm}^{-1}$ ) schwache Intensitäten zuordnen.

Die vorangegangenen Interpretationen der Spektren von Benzofuroxan und Nitrosobenzol haben gezeigt, daß die Berechnungen nicht mehr als  $14\text{ cm}^{-1}$  von den experimentellen Befunden abweichen und der mittlere absolute Fehler bei  $6\text{ cm}^{-1}$  liegt. Daher kann davon ausgegangen werden, daß der ermittelte Satz Skalierungsfaktoren auch die Konformere des *ortho*-Dinitrosobenzols gut beschreibt. Sollten sich bei einer gleichzeitigen Betrachtung mehrerer Spektren die Fehler addieren, müßte mit maximalen Abweichungen von ungefähr  $20\text{ cm}^{-1}$  gerechnet werden. Die SQM-skalierten Frequenzen aller Konformere gehen aus Tabelle 2.24 hervor.

Tabelle 2.24: B3-LYP/6-31G\*-berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten ( $\text{km/mol}$ ) des *anti*-, *amphi*- und *syn*-1,2-Dinitrosobenzols.

Nr.	<i>anti</i> -DNB <sup>a,b</sup>			<i>amphi</i> -DNB <sup>b</sup>			<i>syn</i> -DNB <sup>b</sup>		
	ID	Freq.	Int.	ID	Freq.	Int.	ID	Freq.	Int.
1	B <sub>1</sub>	57.4	0.1	A	85.3	0.1	A	77.1	0.2
2	A <sub>2</sub>	78.8	0.0	A	127.3	0.2	B	88.1	1.3
3	A <sub>2</sub>	147.2	0.0	A	154.3	0.7	A	167.2	2.9
4	A <sub>1</sub>	203.6	2.1	A	230.4	2.1	B	188.0	0.8
5	B <sub>1</sub>	223.2	1.3	A	262.7	2.9	A	207.1	0.1
6	B <sub>2</sub>	289.8	0.0	A	351.3	0.6	B	290.3	6.5
7	B <sub>1</sub>	429.6	0.1	A	400.4	0.8	B	383.8	2.8
8	A <sub>1</sub>	430.4	0.3	A	446.8	1.2	B	424.5	0.4
9	B <sub>2</sub>	445.4	7.3	A	484.3	0.8	A	430.9	1.1
10	A <sub>2</sub>	474.2	0.0	A	505.4	0.9	A	532.2	0.1
11	A <sub>1</sub>	622.2	8.0	A	624.5	2.2	A	638.2	4.2
12	A <sub>2</sub>	710.7	0.0	A	676.1	2.2	B	688.2	5.5
13	B <sub>2</sub>	727.2	5.7	A	710.5	10.6	A	690.1	10.8
14	B <sub>1</sub>	776.7	55.4	A	754.7	25.9	A	757.7	37.3
15	A <sub>1</sub>	795.1	60.6	A	789.1	36.2	B	771.5	51.6
16	B <sub>2</sub>	797.7	37.7	A	850.6	9.0	B	850.1	29.8
17	A <sub>2</sub>	903.6	0.0	A	883.7	8.8	A	896.1	0.5
18	B <sub>1</sub>	988.1	2.3	A	960.2	3.8	B	966.1	3.4
19	A <sub>2</sub>	1005.0	0.0	A	992.9	1.9	A	994.5	1.2
20	A <sub>1</sub>	1023.6	0.1	A	1021.5	0.5	A	1026.7	1.6
21	B <sub>2</sub>	1071.4	21.4	A	1094.6	45.1	B	1077.7	19.7
22	A <sub>1</sub>	1085.4	157.0	A	1096.8	26.1	A	1095.2	152.3
23	B <sub>2</sub>	1149.8	39.0	A	1160.1	17.8	B	1136.6	13.0
24	A <sub>1</sub>	1164.4	5.6	A	1169.9	27.6	A	1161.4	3.5
25	B <sub>2</sub>	1248.3	53.2	A	1253.3	1.8	B	1258.9	0.2
26	A <sub>1</sub>	1345.0	1.8	A	1337.1	17.9	A	1326.4	29.4
27	B <sub>2</sub>	1425.5	65.3	A	1430.1	35.9	A	1427.9	34.7
28	A <sub>1</sub>	1458.5	0.7	A	1439.9	42.6	B	1446.0	3.3
29	B <sub>2</sub>	1529.1	148.4	A	1481.6	179.2	B	1521.6	80.6

<sup>a</sup> Die Orientierung im Raum entspricht den IUPAC Konventionen.<sup>156</sup> <sup>b</sup> DNB = Dinitrosobenzol.

Tabelle 2.24: B3-LYP/6-31G\*-berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten ( $\text{km}/\text{mol}$ ) des *anti*-, *amphi*- und *syn*-Dinitrosobenzols (Fortsetzung).

Nr.	<i>anti</i> -DNB <sup>a,b</sup>			<i>amphi</i> -DNB <sup>b</sup>			<i>syn</i> -DNB <sup>b</sup>		
	ID	Freq.	Int.	ID	Freq.	Int.	ID	Freq.	Int.
30	A <sub>1</sub>	1538.9	115.8	A	1527.2	175.1	A	1555.7	137.9
31	A <sub>1</sub>	1596.5	4.2	A	1575.9	0.3	A	1587.7	24.5
32	B <sub>2</sub>	1609.1	1.7	A	1598.9	2.8	B	1599.8	4.0
33	B <sub>2</sub>	3066.0	3.2	A	3067.9	2.5	B	3068.7	0.5
34	A <sub>1</sub>	3079.5	11.0	A	3079.9	3.6	A	3076.6	1.0
35	B <sub>2</sub>	3096.6	0.2	A	3087.1	2.5	B	3082.9	4.0
36	A <sub>1</sub>	3098.4	8.0	A	3092.5	10.0	A	3090.9	13.7

<sup>a</sup> Die Orientierung im Raum entspricht den IUPAC Konventionen.<sup>156</sup> <sup>b</sup> DNB = Dinitrosobenzol.

Unglücklicherweise sind die sehr starken NO-Streckschwingungen relativ empfindlich bezüglich der Skalierungsfaktoren. Variiert man z.B. den Skalierungsfaktor für NO-Streckschwingungen von 0.89 auf 0.87, so werden beide NO-Streckschwingungen des *anti*-Dinitrosobenzols von 1529 und 1539  $\text{cm}^{-1}$  nach 1521 und 1523  $\text{cm}^{-1}$  verschoben. Insofern muß dieser Bereich mit besonderer Sorgfalt betrachtet werden. Abbildung 2.21 zeigt einen Vergleich der berechneten Spektren. Will man nun das experimentelle IR-Spektrum analysieren, das während der Photolyse von Benzofuroxan aufgenommen wurde, so ist zu prüfen, ob die Signale der einzelnen Konformere in diesem Reaktionsspektrum wiedergefunden werden können. Der Vergleich in Abbildung 2.21 zeigt, daß die Konzentration einiger Isomere vergleichsweise niedrig sein muß. Beipielsweise ist ein größerer Anteil des *syn*-1,2-Dinitrosobenzols nicht sehr wahrscheinlich, da die starke Bande bei 1326  $\text{cm}^{-1}$  im Matrixspektrum nicht gesehen werden kann. Außerdem erscheint die starke NO-Bande bei 1556  $\text{cm}^{-1}$  und somit 40  $\text{cm}^{-1}$  höher als in dem experimentellen Spektrum von Hacker.<sup>135</sup> Beide Aspekte lassen damit die Anwesenheit des *syn*-Isomers nicht sehr wahrscheinlich erscheinen. Über einen Beitrag des *amphi*-Dinitrosobenzols zu entscheiden, ist deutlich schwieriger. Die starke NO-Streckschwingung bei 1482  $\text{cm}^{-1}$  im berechneten Spektrum kann im Spektrum von Hacker nicht gefunden werden, selbst wenn man

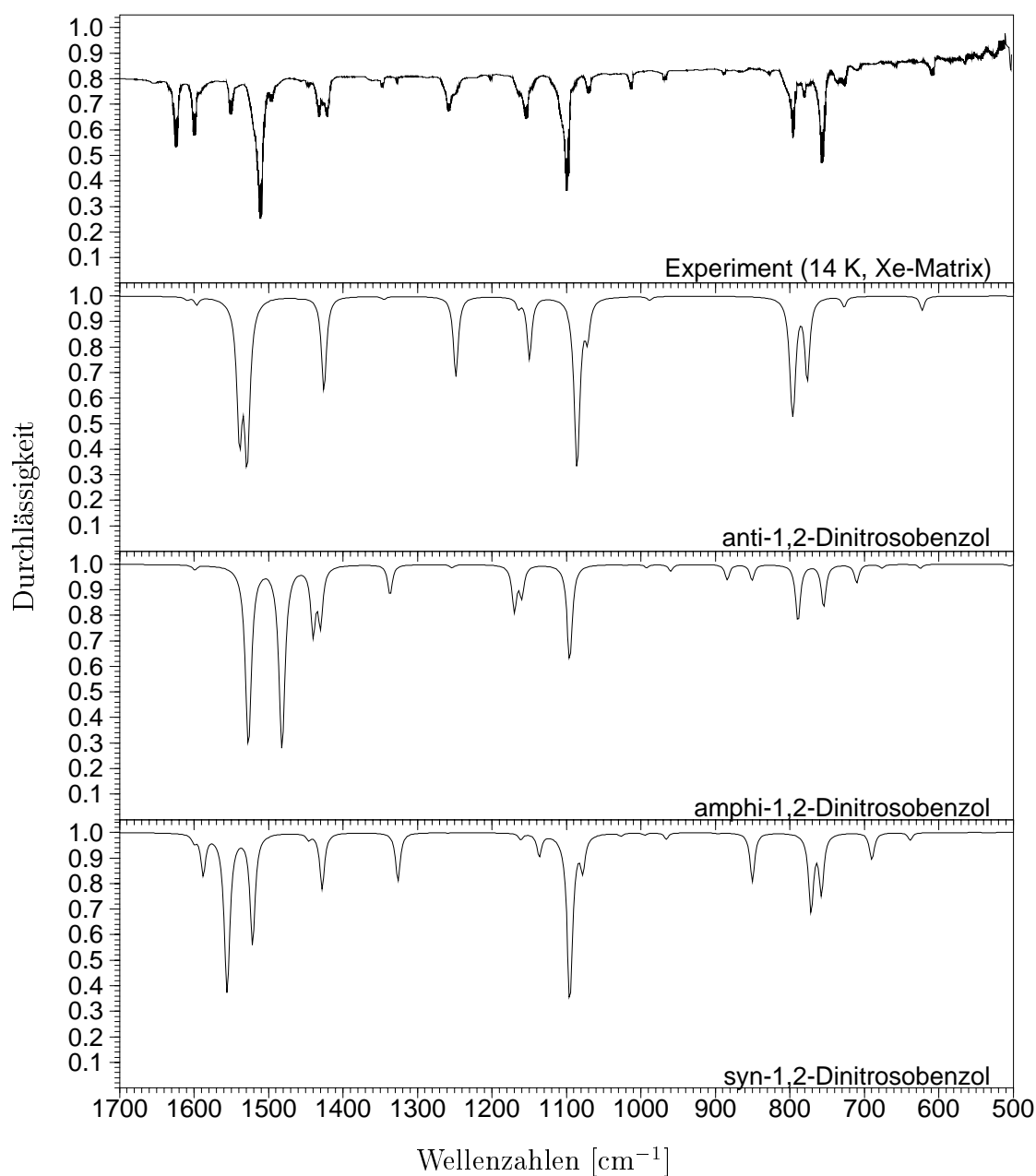


Abbildung 2.21: Ein Vergleich der B3-LYP/6-31G\*-IR-Spektren der *ortho*-Dinitrosobenzol-Konformere mit dem experimentellen Spektrum während der Photolyse.

einen größeren Fehler als 20 cm<sup>-1</sup> einräumt. Außerdem sind zwei starke Banden bei 1482 und 1527 cm<sup>-1</sup> mit einem Frequenzunterschied von 46 cm<sup>-1</sup> im experimentellen Reaktionsspektrum nicht enthalten. Der Unterschied ist, wie oben erwähnt, abhängig von den Skalierungsfaktoren, aber eine Änderung des entsprechenden Fak-



tors um 0.02 bewirkt lediglich eine Änderung der Differenz um  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Es ist höchst unwahrscheinlich, daß die Skalierungsfaktoren so falsch sind, daß die beiden Signale zu dem einen bei  $1520 \text{ cm}^{-1}$  (exp.) zusammenfallen würden. Auf der anderen Seite sieht man im experimentellen Spektrum ein Doppelsignal bei 1430 und  $1440 \text{ cm}^{-1}$ , das sehr gut mit den Banden im *amphi*-1,2-Dinitrosobenzol übereinstimmt. Das Konformer, das auf jeden Fall zum Reaktionsspektrum beiträgt, ist das *anti*-Konformer: Alle Banden dieser Struktur sind im experimentellen Spektrum enthalten. Um nun die wahrscheinlichste Zusammensetzung des Reaktionsspektrums herauszufiltern, wurde eine weitere Näherung eingeführt. Die Intensitäten der stärksten Banden des berechneten Benzofuroxan-Spektrums wurden so justiert, daß die relativen Intensitäten der stärksten Banden in maximaler Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum von Hacker vor der Belichtung sind. Dies stellt zwar einen willkürlichen Eingriff in das Spektrum dar, kann aber damit gerechtfertigt werden, daß der Fehler des prozentualen Anteils des Benzofuroxans im Reaktionsspektrum dadurch vergleichsweise niedrig gehalten werden kann. Zur eigentlichen Bestimmung der Zusammensetzung des experimentellen Spektrums wurden systematisch zusammengesetzte Spektren berechnet, wobei die prozentualen Anteile um jeweils 10% verändert wurden. Diese Vorgehensweise hätte prinzipiell 10000 Spektren ergeben, weshalb die Beiträge von *syn*- und *amphi*-1,2-Dinitrosobenzol von vornherein relativ niedrig gehalten wurden. Nachdem sich auf diese Weise ein Bereich der wahrscheinlichsten Zusammensetzung ergeben hatte, wurde das Gitter in 5%-Schritten verfeinert. Letztendlich wurde die beste Übereinstimmung bei 40% Benzofuroxan und 60% *anti*-1,2-Dinitrosobenzol gefunden, wobei aufgrund der Unsicherheiten aber ein relativ großer Fehlerbalken von  $\pm 10\%$  angelegt werden mußte. Abbildung 2.22 zeigt das zusammengesetzte Spektrum und vergleicht dieses mit dem experimentellen Reaktionsspektrum. Die mit einem Stern gekennzeichneten Banden stammen nicht vom Benzofuroxan. Obwohl die generelle Übereinstimmung sehr hoch ist, gibt es einige Abweichungen, die näher betrachtet werden sollen. Die starke NO-Streckschwingung liegt im berechneten Spektrum  $14 \text{ cm}^{-1}$  zu hoch und ist in ein Doppelsignal aufgespalten, wobei die Differenz 10 Wellenzahlen beträgt. Das zweite berechnete Signal kann mit der Schulter der NO-Streckbande im experimentellen Matrixspektrum erklärt werden. Kleine Änderungen in den Skalierungsfaktoren reduzieren diese Auf-

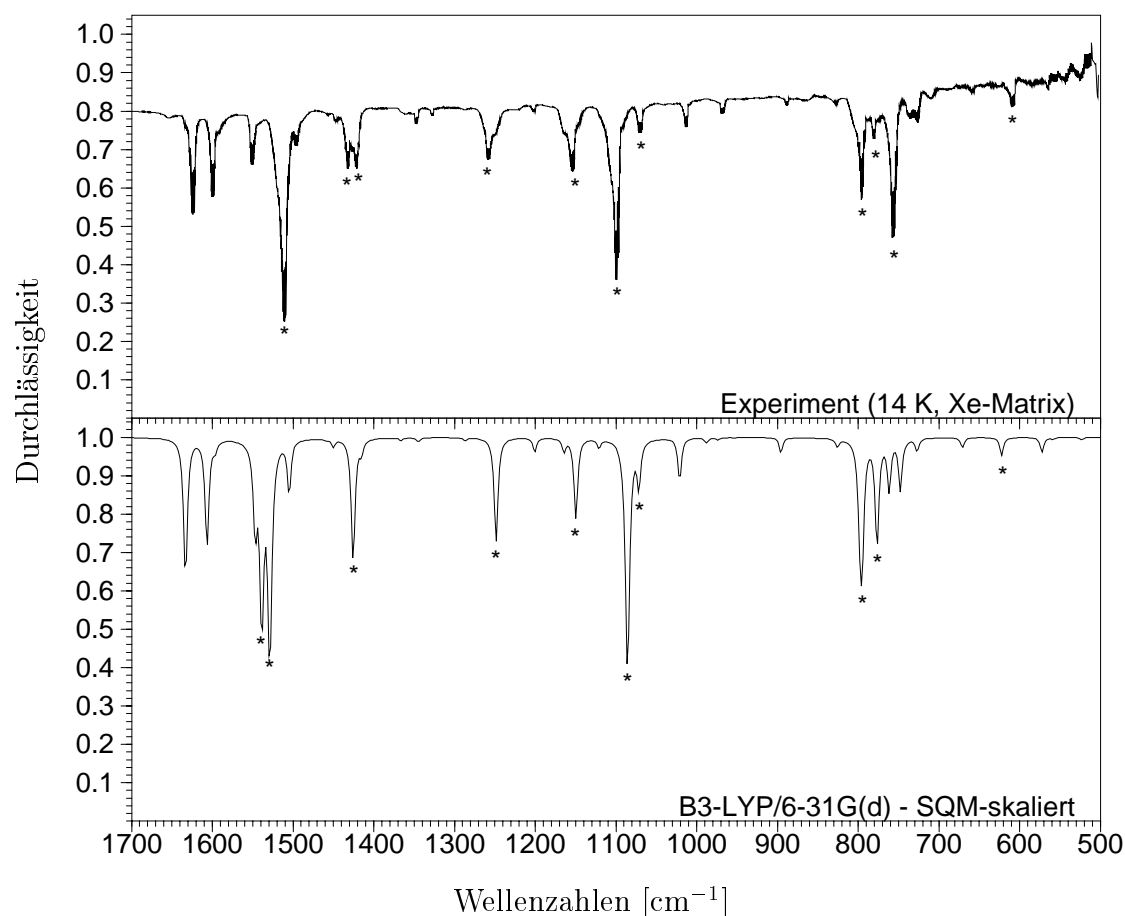


Abbildung 2.22: Das während der Photolyse aufgenommene IR-Spektrum im Vergleich mit dem modellierten B3-LYP/6-31G\*-Spektrum aus Benzofuroxan und *anti*-Dinitrosobenzol.

spaltung von  $10\text{ cm}^{-1}$  auch auf  $2\text{ cm}^{-1}$ . Jedoch liegt selbst eine Aufspaltung von  $10\text{ cm}^{-1}$  vollständig innerhalb des Fehlerbereichs der Methode. Ein weiteres Problem ist die Doppelbande bei  $1440\text{ cm}^{-1}$ , die lediglich im experimentellen Spektrum auftritt. In diesem Bereich liegt im berechneten Spektrum zwar ein starkes Signal mit einer Schulter vor, diese stammt aber aus dem Spektrum des Benzofuroxans und nicht des *anti*-1,2-Dinitrosobenzols. Die einzige Komponente, die in diesem Bereich eine Doppelbande zeigt, ist *amphi*-1,2-Dinitrosobenzol, die jedoch aufgrund fehlender starker Banden ausgeschlossen werden mußte. Es liegt nahe, zur Erklärung dieser Doppelbande Kombinationsschwingungen des *anti*-1,2-Dinitrosobenzols heranzuziehen. Die Kombination der Fundamentalschwingungen bei  $1005$  und  $430\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $798$

und  $622\text{ cm}^{-1}$  würden Banden in dieser Region mit  $B_2$ -Symmetrie ergeben. Eine Kopplung dieser Kombinationsbande mit der Schwingung bei  $1426\text{ cm}^{-1}$ , die die gleiche Symmetrie aufweist, würde auch die Intensität erklären. Allerdings sind diese Betrachtungen relativ spekulativ und sollen deshalb nicht weiter ausgeführt werden. Die größten Unstimmigkeiten liegen im Bereich von  $780\text{ cm}^{-1}$  vor. Während in Hackers Spektrum drei neue Banden auftreten, erscheinen lediglich zwei neue - mit umgekehrten Intensitäten - im simulierten Spektrum. Das B3-LYP-Spektrum des *anti*-1,2-Dinitrosobenzols zeigt in der Tat drei Banden in diesem Bereich, zwei davon sind aber nur durch 3 Wellenzahlen voneinander getrennt und erscheinen somit als eine Bande. Berücksichtigt man, daß sich die Fehler in einem aus mehreren Komponenten zusammengesetzten Spektrum addieren können, so ist die Übereinstimmung zwischen dem hier simulierten und dem während der Photolyse aufgenommenen Spektrum jedoch überzeugend. Als Ergebnis muß deshalb festgehalten werden, daß neben Benzofuroxan ausschließlich *anti*-1,2-Dinitrosobenzol als Zwischenstufe nachgewiesen werden konnte.

### 2.3 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Vergleich berechneter Schwingungsspektren mit experimentellen Daten ist bedingt durch die harmonische Näherung innerhalb der Berechnung und aufgrund der Unzulänglichkeiten der Wellenfunktion nur eingeschränkt möglich. Prinzipiell können diese Probleme zwar von theoretischer Seite her ausgeräumt werden, wenn man zum Beispiel dritte und vierte CCSD(T)-Ableitungen in Kombination mit mindestens einer cc-pVTZ-Basis berechnet, doch werden solche Anwendungen auch in naher Zukunft nur sehr kleinen Molekülen vorbehalten bleiben. Außerdem haben entsprechende Studien gezeigt,<sup>157-159</sup> daß selbst dann noch mit Abweichungen bis zu 10 oder 15 Wellenzahlen gerechnet werden muß. Die pragmatische Alternative dazu wurde in Kapitel 2 ausführlich diskutiert: Eine empirische Skalierung der fehlerbehafteten Kraftkonstantenmatrix ermöglicht eine Reduzierung des mittleren Fehlers auf ebenfalls 10 bis 15 Wellenzahlen. Es wurde ein Satz universeller Skalierungsfaktoren vorgestellt, der einer einfachen Skalierung harmonischer Frequenzen weit überlegen ist. Anhand der ausgewählten Beispiele wurde aber auch deutlich, daß bei Bedarf

eine weitergehende Anpassung der Skalierungsfaktoren an bestimmte Molekülklassen sinnvoll ist. Dabei verschaffen einem die übertragbaren Skalierungsfaktoren eine ideale Ausgangssituation, indem sie bereits eine vergleichsweise zuverlässige Korrelation berechneter und experimenteller Frequenzen zulassen. Außerdem erlauben sie, wie in Unterkapitel 2.2.3 gezeigt wurde, die verbesserte Berechnung molekularer Spektren reaktiver Zwischenstufen, die experimentell nur schwer oder gar nicht zugänglich sind. Bisher wurden die Skalierungsfaktoren nur für zwei Dichtefunktionale und die für heutige Verhältnisse kleine 6-31G\*-Basis bestimmt. Eine Erweiterung auf andere Methoden und vor allem größere Basissätze (cc-pVTZ) wäre in jedem Fall sehr wünschenswert. Trotz alledem bleibt selbst die Berechnung einfacher harmonischer Kraftkonstanten mit den beschriebenen Methoden für große Moleküle (>200 Atome) extrem aufwendig, weshalb weiter nach Alternativen gesucht werden muß. Ein interessanter Ansatz wurde kürzlich von Pulay und Mitarbeitern<sup>160</sup> vorgestellt, die die Kraftkonstantenmatrix eines großen Moleküls aus kleineren berechneten Fragmenten zusammensetzten, ohne dabei markante Einbußen bei der Genauigkeit hinnehmen zu müssen. Genauso wie die SQM-Methode setzt dieses Verfahren interne Koordinaten voraus, wobei sich die primitiv-internen Koordinaten von Baker *et al.*<sup>161</sup> besonders eignen. Da auch diese Methode auf Datenbanken berechneter IR-Spektren beruht, wird deutlich, daß umfangreiche digitale Datenbestände berechneter Schwingungsspektren eine notwendige Voraussetzung zur Nachbearbeitung harmonisch berechneter Molekülspektren sind. So gesehen stellen solche Ansätze eine Verknüpfung herkömmlicher quantenchemischer Methoden mit den *Data-mining*-Verfahren dar, die insbesondere in der Industrie weite Verbreitung gefunden haben.

Wie eingangs erwähnt, eignen sich die Dichtefunktionalmethoden in erster Linie zur Berechnung von Standardmolekülen. Moleküle mit ungewöhnlichen Strukturmotiven oder sehr korrelationsempfindliche Systeme müssen hingegen mit *Ab-initio*-Methoden untersucht werden. Auch eine zuverlässige Beschreibung der Schwingungsspektren außergewöhnlicher Strukturen kann nur durch *post*-HF-Methoden gewährleistet werden, die einen Großteil der Elektronenkorrelation erfassen. Mit der Theorie solcher Methoden befaßt sich das folgende Kapitel.

### 3 Ab-initio-Methoden zur effizienten Berechnung von Korrelationsenergien und Energiegradienten

Dieses Kapitel behandelt Verfeinerungen der *Ab-initio*-Theorie bezüglich der Energie- und Gradientenberechnung. Dabei liegt der Schwerpunkt der beschriebenen Entwicklungen im Bereich der lokalen Korrelationsmethoden, die sich durch besondere Effizienz auszeichnen.<sup>R19</sup> Die Effizienz einer Methode wird üblicherweise an der Anzahl von Rechenoperationen gemessen, die eine Funktion der Basisfunktionen  $N$  und der besetzten Orbitale  $n$  ist. So steigt beispielsweise die Rechenzeit für das MP2-Verfahren formal mit der fünften Potenz bezüglich der Basisfunktionen an. Man sagt, daß MP2 mit der fünften Potenz *skaliert*. Die Dichtefunktionalmethoden, die im vorhergehenden Kapitel verwendet wurden, skalieren formal mit der vierten Potenz, jedoch liegt die tatsächliche Skalierung für größere Moleküle im linearen Bereich.<sup>162,163</sup> Um im Vergleich mit den DFT-Methoden konkurrenzfähig zu bleiben, wird bei der Entwicklung neuer *Ab-initio*-Methoden das Augenmerk in jüngster Zeit verstärkt auf eine niedrige Skalierung gelenkt, wobei eine lineare Skalierung das ultimative Ziel darstellt.

Die Grundlagen der lokalen Korrelationsmethoden, wie sie innerhalb dieser Arbeit verwendet werden sollen, wurden ursprünglich von Pulay und Sæbø<sup>164-168</sup> entwickelt und verwenden – wie ihr Name schon sagt – anstelle von kanonischen besetzten Orbitalen beliebig lokalisierte, orthogonale Orbitale. Damit besteht die Möglichkeit, auch das Problem der Elektronenkorrelation lokal zu behandeln. Diese Idee ist an sich sehr alt und wurde bereits von vielen Arbeitsgruppen in unterschiedlichen Variationen untersucht.<sup>169-185</sup> Eine Übersicht über lokale Korrelationsmethoden ist in Ref. [168] gegeben. Während die meisten Varianten lokaler Korrelationsmethoden orthogonale virtuelle Orbitale verwenden, ist die Methode von Pulay und Sæbø dadurch gekennzeichnet, daß sie nicht orthogonale Atomorbitale als Korrelationsraum verwendet. Der lokale Charakter dieser Orbitale kann rechentechnisch ausgenutzt werden und führt zu einer drastischen Reduzierung der Skalierung der Korrelati-

onsmethoden. Damit werden die *Ab-initio*-Verfahren als Alternative für die Dichtefunktionalmethoden wieder sehr attraktiv. Hinzu kommt der Vorteil der *Ab-initio*-Methoden, daß die Qualität der Ergebnisse systematisch verbessert werden kann, während Dichtefunktionale diese Möglichkeit nicht offen lassen. Da die Fock-Matrix für lokalisierte Orbitale nicht diagonal ist, sind die lokalen Theorien im Vergleich zu den konventionellen etwas aufwendiger und müssen selbstverständlich neu formuliert werden. Der Vorteil besteht aber darin, daß sie auch allgemeingültiger sind und den kanonischen Fall als Sonderfall behandeln können (was jedoch Effizienzeinbußen zur Folge hat).

### 3.1 Konventionelle und lokale Korrelationsmethoden - ein Vergleich

Nachdem die 80er Jahre durch die *post*-Hartree-Fock Methoden geprägt wurden und Verfahren wie MP2, QCISD, CCSD, usw. in weitverbreiteten Programmsystemen implementiert wurden, ist man in den 90er Jahren zu der Erkenntnis gelangt, daß diese Verfahren in ihren herkömmlichen Formulierungen für chemisch relevante Anwendungen zu viel Rechenkapazitäten erfordern und somit für viele Anwender nur von bedingtem Nutzen sind. Daher wurden alternative Wege gesucht, diese Methoden bezüglich der Rechenzeit und des Speichers zu optimieren, ohne dabei einen nennenswerten Verlust der Genauigkeit in Kauf nehmen zu müssen. Das führte dazu, daß z.B. anstelle des herkömmlichen MP2-Verfahrens verschiedene Varianten populär wurden, die entweder entscheidende Vorteile mit sich brachten oder sich auch als Sackgasse erwiesen. Exemplarisch seien das lokale MP2 (LMP2) von Pulay und Sæbø,<sup>186</sup> das *Laplace-Transform*-MP2 (LT-MP2) von Häser und Almlöf,<sup>187,188</sup> das *Resolution-of-Identity*-MP2 (RI-MP2) von Fitzgerald und Feyereisen,<sup>189-191</sup> das *Atoms-in-Molecules*-LMP2 (AIM-LMP2) von Maslen und Head-Gordon<sup>192-194</sup> und das pseudospektrale LMP2 (PS-LMP2) von Friesner<sup>195,196</sup> genannt. Alle diese Varianten ermöglichen bestimmte Näherungen bezüglich der konventionellen Theorie, wobei jedoch zwischen numerischen Fehlern der Methoden und methodisch bedingten Abweichungen von den konventionellen Ergebnissen zu unterscheiden ist. So führt beispielsweise die Einführung der Einheit im RI-MP2 durch die Endlichkeit der

Hilfsbasis zu kleinen (unerheblichen) numerischen Fehlern. Im LMP2 werden bedingt durch die Einschränkung des virtuellen Raums lediglich ca. 98% der konventionellen MP2-Korrelationsenergie erfaßt. Das bedeutet jedoch nicht, daß die so erzielten Ergebnisse schlechter sind. Der Reiz des lokalen Verfahrens besteht darin, daß es konsequent auf nahezu alle Korrelationsmethoden angewandt werden kann, was nicht bei allen oben genannten Varianten der Fall ist. Insofern stellen die lokalen Korrelationsmethoden sicherlich eine neue Generation von *Ab-initio*-Programmen dar, die sich zumindest für bestimmte Anwendungen durchsetzen werden. Da sich die vorliegende Arbeit im wesentlichen mit diesen lokalen Korrelationsmethoden beschäftigt, sollen kurz die prinzipiellen Unterschiede zwischen einer konventionellen und einer lokalen Theorie skizziert werden. Dabei wird auf eine explizite Ableitung z.B. des LMP2-Energieausdrucks verzichtet, da die Literatur diese Herleitungen schon in den vielfältigsten Weisen vorstellt.<sup>R17,186,197</sup> Es werden an dieser Stelle lediglich die Größen eingeführt, die zum Verständnis der weiteren Arbeit notwendig sind.

1. Der besetzte Raum wird durch orthogonale, lokalisierte Orbitale  $i$  aufgespannt, wobei es prinzipiell gleichgültig ist, welche Lokalisierungsmethode (z.B. Boys,<sup>198</sup> Pipek-Mezey,<sup>199</sup> Edmiston-Ruedenberg,<sup>200</sup> von Niessen<sup>201</sup> ...) verwendet wird. Dies erfordert, daß nach jeder HF-Rechnung lokalisierte Orbitale durch eine unitäre Transformation erzeugt werden:

$$\mathbf{L} = \mathbf{C}\mathbf{W} \quad \text{mit} \quad \mathbf{W}^\dagger \mathbf{W} = \mathbf{1} \quad (7)$$

$\mathbf{L}$  kennzeichnet die lokalisierten Orbitale,  $\mathbf{C}$  sind die kanonischen MO-Koeffizienten, und  $\mathbf{W}$  ist die unitäre Lokalisierungsmatrix. Diese wird in der Regel in einem iterativen Algorithmus durch eine Folge von  $2 \times 2$ -Rotationen bestimmt.

2. Der virtuelle Raum, der bisher durch unbesetzte kanonische Orbitale beschrieben wurde, wird in den lokalen Methoden durch Atomorbitale aufgespannt, aus denen der besetzte Raum nach

$$|\bar{p}\rangle = \left( 1 - \sum_i |i\rangle \langle i| \right) |p\rangle = \sum_\mu |\mu\rangle P_{\mu p} \quad (8)$$

herausprojiziert wurde. In Matrixschreibweise kann die Projektionsmatrix  $\mathbf{P}$  als

$$\mathbf{P} = \mathbf{1} - \mathbf{L}\mathbf{L}^\dagger \mathbf{S} = \mathbf{C}_v \mathbf{C}_v^\dagger \mathbf{S} \quad (9)$$

geschrieben werden.  $\mathbf{S}$  ist die Überlappungsmatrix, und  $\mathbf{C}_v$  sind die virtuellen Orbitale. Die Projektion gewährleistet die Orthogonalität des virtuellen Raums gegen den besetzten Raum, wobei die projizierten AOs nach wie vor nicht orthogonal zueinander sind. Die Beschreibung des virtuellen Raums durch projizierte AOs hat den Vorteil, daß nun auch die unbesetzten Orbitale einen lokalen Charakter besitzen, wohingegen kanonische virtuelle Orbitale sehr oft stark delokalisiert sind und sich auch nicht durch Lokalisierungsmethoden in kompaktere Form bringen lassen.

3. Während die bisherigen Punkte keinerlei Näherungen in die MP2-Theorie einführen, ist dies beim folgenden Punkt der Fall: Die Verwendung lokaler besetzter und virtueller Orbitale erlaubt die Definition eines individuellen virtuellen Raumes für jedes besetzte Orbital  $i$ . Die Einschränkung auf einen orbitalspezifischen virtuellen Raum, im folgenden als Orbitaldomäne  $[i]$  bezeichnet, beruht auf der Annahme, daß nur solche Anregungen aus einem besetzten LMO  $i$  einen nennenswerten Beitrag zur korrelierten Wellenfunktion liefern werden, in denen sich die virtuellen Orbitale  $\bar{p}$  in unmittelbarer Nachbarschaft zu  $i$  befinden. Zweifachanregungen,  $\Phi_{ij}^{\bar{p}\bar{q}}$ , können erfaßt werden, indem anstelle einer Orbitaldomäne eine Paardomäne  $[ij]$  betrachtet wird, die sich als direkte Summe der in den Orbitaldomänen  $[i]$  und  $[j]$  enthaltenen projizierten AOs ergibt:  $[ij] = [i] \oplus [j]$ .

Die entscheidende Frage ist, wie eine Orbitaldomäne bestimmt werden kann. Boughton und Pulay haben dafür ein Verfahren vorgestellt,<sup>202</sup> in dem die Orbitaldomäne prinzipiell nicht durch einzelne Funktionen aufgebaut wird, sondern durch alle Funktionen, die an einem Atom zentriert sind. Um nun die richtigen Atome auszuwählen, werden diese gemäß ihrer Brutto-Mulliken-Ladung bezüglich des Orbitals  $i$  sortiert und in absteigender Reihenfolge zur Domäne  $[i]$  hinzugefügt, bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist. In dieses Kriterium geht die Überlappung  $s_i$  zwischen dem LMO  $i$  und einem genäherten Orbital  $i'$  ein, das ausschließlich aus den AOs der zur Verfügung gestellten Atome aufgebaut ist. Bei maximaler Überlappung ( $s_i = 1$ ) müßten alle Atome in der



Domäne enthalten sein, ansonsten ergeben sich Werte kleiner als 1. Überschreitet nun die Überlappung den üblicherweise mit 0.98 vorgegebenen Grenzwert, so werden keine weiteren Atome zur Domäne hinzugefügt, und die Domäne ist somit eindeutig definiert. Dieses Kriterium hat sich in vielen Anwendungen bewährt<sup>R18, R19, R20, 203</sup> und soll in dieser Arbeit auch nicht weiter untersucht werden. Es ist diese Einschränkung des virtuellen Raums, die zu einem Verlust von maximal 2% der Korrelationsenergie führt, wobei diese Definition jedoch hinsichtlich der Eliminierung des BSSE der konventionellen Definition überlegen ist (vgl. Kapitel 3.4).<sup>R18</sup>

4. Eine weitere Näherung der lokalen Methoden besteht darin, daß die Paarwechselwirkung zwischen weit entfernten Orbitalen (ferne Paare) vernachlässigt oder näherungsweise beschrieben werden kann. Das wird erst durch den lokalen Charakter der MOs ermöglicht. Beispielsweise hat man bei der Betrachtung größerer Moleküle auf LCCSD-Niveau die Möglichkeit, ferne Paare, die im wesentlichen schwache dispersionsartige Wechselwirkungen beschreiben, über LMP2-Paarenergien zu erfassen, was nur einen sehr kleinen Fehler verursacht. Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich explizit mit diesem Aspekt, weshalb an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

Die vorgestellten Unterschiede lassen die Vorteile der lokalen Methoden gegenüber den konventionellen erkennen. Jedoch zeigen sie auch, daß der Verwaltungsaufwand und die Logik eines lokalen Programms deutlich höher ist als der der zugrundeliegenden Standardmethode. Der Zusammenhang zwischen beiden Theorien soll exemplarisch noch für die Berechnung der LMP2- bzw. MP2-Amplituden gezeigt werden. Im Rahmen der LMP2-Theorie werden die Paaramplituden iterativ über Residuumsgleichungen der Form

$$\bar{\mathbf{V}}^{ij}(LMP2) = \bar{\mathbf{K}}^{ij} + \bar{\mathbf{F}}\bar{\mathbf{T}}^{ij}\bar{\mathbf{S}} + \bar{\mathbf{S}}\bar{\mathbf{T}}^{ij}\bar{\mathbf{F}} - \sum_k \bar{\mathbf{S}} \left[ F_{ik}\bar{\mathbf{T}}^{kj} + F_{kj}\bar{\mathbf{T}}^{ik} \right] \bar{\mathbf{S}} = \mathbf{0} \quad (10)$$

bestimmt. Zur Herleitung dieser Beziehung sei auf Referenz [197] verwiesen. Darin bezeichnet der  $\bar{\cdot}$  die projizierte Basis des virtuellen Raums. Sobald die Residuen  $\bar{\mathbf{V}}^{ij}(LMP2)$  gegen Null konvergiert sind, sind die Paaramplituden  $\bar{\mathbf{T}}^{ij}$  bestimmt. Dabei ist es sehr wichtig zu erkennen, daß alle hier mit  $ij$  indizierten Matrizen sehr kleine Matrizen in den Dimensionen der korrespondierenden Paardomänen sind. Es sei

angemerkt, daß die Residuen nur in der Domäne der projizierten Basis  $\bar{\mathbf{V}}^{ij}(LMP2)$  Null sind, wohingegen sie in allen anderen Bereichen, die innerhalb der lokalen Methodik nicht erfaßt werden, von Null verschieden sind. Folglich entspricht die Lösung der lokalen Gleichungen nicht der in kanonischer Basis. Verwendet man nun kanonische virtuelle Orbitale, so müssen diese Matrizen den gesamten virtuellen Raum aufspannen, was dem Sonderfall vollständiger Paardomänen entspricht. Berücksichtigt man, daß für kanonische MOs die Überlappungsmatrix gleich der Einheitsmatrix ist, so vereinfacht sich die angegebene Gleichung zu:

$$\mathbf{V}^{ij}(MP2) = \mathbf{K}^{ij} + \mathbf{F}\mathbf{T}^{ij} + \mathbf{T}^{ij}\mathbf{F} - \sum_k [F_{ik}\mathbf{T}^{kj} + F_{kj}\mathbf{T}^{ik}] = \mathbf{0} \quad (11)$$

Außerdem ist die Fock-Matrix in MO-Basis für kanonische MOs diagonal, was zu weiteren Vereinfachungen führt. Betrachtet man ein einzelnes Matrixelement der Residuungleichungen, so ergibt sich:

$$V_{ab}^{ij}(MP2) = K_{ab}^{ij} + \epsilon_a T_{ab}^{ij} + T_{ab}^{ij} \epsilon_b - \epsilon_i T_{ab}^{ij} - \epsilon_j T_{ab}^{ij} = 0 \quad (12)$$

$$T_{ab}^{ij} = -\frac{K_{ab}^{ij}}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (13)$$

Dies zeigt, daß die Amplituden im kanonischen Fall zum einen geschlossen lösbar sind und somit kein iteratives Verfahren benötigen (bzw. eine Iteration, wenn man von vollständigen Paardomänen in der lokalen Implementierung ausgeht) und daß zum anderen der Ausdruck für die Amplituden erhalten wird, wie man ihn von der konventionellen Theorie her kennt.<sup>204</sup> Dieses Beispiel verdeutlicht den Zusammenhang zwischen lokaler und konventioneller Theorie. Analoge Überlegungen können selbstverständlich auch für LCCSD und andere Theorien (wie z.B. Gradiententheorien) angestellt werden und bilden einen guten Test zur Überprüfung des Algorithmus einer neuen lokalen Theorie.

### 3.2 4-Index-Integraltransformationen im lokalen Møller-Plesset-Verfahren

Bei einfachen Korrelationsmethoden, wie z.B. MP2, ist die Transformation der 2-Elektronen-Integrale aus der AO- in die MO-Basis der aufwendigste Schritt. Das gilt sowohl hinsichtlich der Rechenzeit als auch des benötigten Plattenplatzes. Das ist die Begründung dafür, daß zahlreiche Versuche unternommen wurden, um diesen Schritt so effizient wie möglich zu programmieren.<sup>205–213</sup> Als ein Meilenstein in der Geschichte der Integraltransformationen muß die Entwicklung der integral-direkten Verfahren angesehen werden.<sup>210,214,215</sup> Diese unterscheiden sich von den konventionellen Methoden dadurch, daß die innerhalb einer Methode benötigten Integrale nicht wie bisher auf der Platte gespeichert werden, sondern bei Bedarf jeweils neu erzeugt werden. Die Konsequenzen bezüglich der CPU-Zeit und des Plattenplatzbedarfs sind unmittelbar zu erkennen: Wird zum Beispiel ein bestimmter Integraltyp innerhalb einer Iteration benötigt, so muß die entsprechende Transformation so oft wiederholt werden, bis Konvergenz erreicht wurde. Damit steigt die Rechenzeit in der Regel dramatisch an. Auf der anderen Seite erlaubt eine integral-direkte Methode die Behandlung viel größerer Systeme, während in den konventionellen Methoden der zur Verfügung stehende Plattenplatz schnell zum Engpaß werden kann. Sollten zum Beispiel alle 2-Elektronen-AO-Integrale auf der Platte abgelegt werden, so würde das bei einer Rechnung mit 500 Basisfunktionen rein formal 62.5 GB Plattenplatz erfordern, wenn die Permutationssymmetrie der Integrale vollständig ausgenutzt wird. Das verdeutlicht, daß für große Moleküle integral-direkte Methoden die einzige Möglichkeit zur Berechnung darstellen. Moderne Transformationen halten jedoch nicht alle Integraltypen im Speicher, sondern benutzen die Platte, um kleinere Zwischengrößen abzulegen. Auch die hier vorgestellte Transformation ist in diese letzte Kategorie einzuordnen.

Die Entwicklung der Parallelrechner führte dazu, daß neue Algorithmen für die Integraltransformationen entwickelt werden mußten, weshalb ihnen in neuerer Zeit große Bedeutung beigemessen wurde.<sup>216–219</sup> Jedoch hat auch der Erfolg der Dichtefunktionaltheorie dazu beigetragen, daß verstärkt Anstrengungen unternommen

wurden, einfache *Ab-initio*-Methoden effizienter zu machen, was in erster Linie die Integraltransformationen betrifft. Das angestrebte Ziel aller Verfahren ist dabei, daß Rechenaufwand und Speicherbedarf nur noch linear mit der Größe des Moleküls anwachsen (*Linear Scaling*). Im Rahmen des MP2-Verfahrens werden lediglich Austauschintegrale des Typs  $(ai|jb)$  benötigt, weshalb im folgenden ausschließlich dieser Integraltyp betrachtet werden soll. Nahezu alle bisher vorgestellten Algorithmen gehen davon aus, daß diese 4-Index-Transformation in vier Vierteltransformationen aufgespalten wird:

$$(ai|jb) = \sum_{\mu} C_{\mu a} \left( \sum_{\nu} C_{\nu b} \left( \sum_{\rho} C_{\rho i} \left( \sum_{\sigma} C_{\sigma j} (\mu\rho|\sigma\nu) \right) \right) \right) \quad (14)$$

Diese Aufspaltung reduziert die formale Skalierung von  $O(n^2 V^2 N^4) \approx O(n^2 N^6)$  zu  $O(nN^4)$ . Dabei ist  $N$  die Anzahl kontrahierter Basisfunktionen,  $V$  die Anzahl virtueller Orbitale und  $n$  die der besetzten Orbitale. Da  $n$  deutlich kleiner als  $N$  ist (Verhältnisse von  $N/n \approx 5 - 10$  entsprechen dem Durchschnitt), ist der größte Rechenaufwand für die erste Vierteltransformation zu erwarten, die  $nO(I)$  Operationen benötigt, wobei  $O(I)$  proportional zur Anzahl nicht vernachlässigter AO-Integrale  $I$  ist (normalerweise liegt  $O(I)$  zwischen  $N^2$  und  $N^3$ ). Der größte Engpaß der meisten traditionellen Verfahren ist der Speicherbedarf. Der schnellste Algorithmus, der die 8-fache Permutationssymmetrie der Integrale vollständig ausnutzt, verlangt immer noch die Speicherung aller halbtransformierten Integrale ( $n^2 N^2 / 2$ ).

Es soll im Rahmen dieser Arbeit ein völlig anderer Weg vorgestellt werden, der auch schon von Taylor diskutiert wurde.<sup>208</sup> Er besteht in der gleichzeitigen Transformation von zwei Indizes, was formal als

$$(\mathbf{K}^{ij})_{ab} = (ai|jb) = \sum_{\mu\nu} C_{\mu a} C_{\nu b} \left( \sum_{\rho\sigma} C_{\rho i} C_{\sigma j} (\mu\rho|\sigma\nu) \right) \quad (15)$$

oder im Kontext der lokalen Methodik als

$$(\mathbf{K}^{ij})_{pq} = (\bar{p}i|\bar{j}q) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu p} P_{\nu q} \left( \sum_{\rho\sigma} L_{\rho i} L_{\sigma j} (\mu\rho|\sigma\nu) \right) \quad (16)$$

geschrieben werden kann. Nach Taylor ist der optimale Speicherbedarf einer 2-Index-Transformation  $n^2 N^2 / 2$ , der minimale Bedarf beträgt aber lediglich  $N^2$ , wobei jedoch  $n^2 / 2$  Integralberechnungen nötig sind. Die Anzahl der Rechenoperationen steigt in den 2-Index-Transformationen formal schneller an ( $n^2 O(I)$ ) als in

einer Serie von Vierteltransformationen. Jedoch kann von einer Eigenschaft der MO-Koeffizienten in den 2-Index-Transformationen profitiert werden, die insbesondere bei der Verwendung lokalisierter Orbitale zum Tragen kommt: Viele der LMO-Koeffizienten sind sehr klein, und ihre Produkte, wie sie in den 2-Index-Transformationen auftreten, sind noch kleiner. Das hat zur Folge, daß bei der Berechnung oberer Grenzwerte ein sehr effizientes *Prescreening*<sup>d</sup> bei der Integralberechnung und der 2-Index-Transformation möglich ist. Es kann hier gezeigt werden, daß dieser Vorteil, durch den sehr viele Rechenoperationen eingespart werden können, die formal schlechtere Skalierung überkompensiert. Dieser Ansatz ist vor allem bei der Verwendung lokalisierter Orbitale sinnvoll, in denen das Verhältnis von kleinen zu großen Koeffizienten noch extremer ist: Erstens, die Korrelation der Elektronen in fernen Paaren beschreibt eine schwache, dispersionsartige Wechselwirkung und fällt somit mit der sechsten Potenz bezüglich des Abstands der Orbitalzentren ab. In Abhängigkeit von diesem Abstand kann die Wechselwirkungsenergie sehr weit entfernte Orbitale entweder vernachlässigt werden, durch einfachere Ansätze näherungsweise berechnet<sup>220</sup> oder sogar durch empirische Methoden modelliert werden.<sup>R12</sup> Mit der empirischen Modellierung von LMP 2-Paarkorrelationsenergien beschäftigt sich das nächste Kapitel. Im asymptotischen Limit reduziert diese Vorgehensweise die Anzahl der Orbitalpaare ( $ij$ ) von  $O(n^2)$  auf  $O(n)$ , und den Speicherbedarf von  $n^2 N^2 / 2$  auf  $fn N^2$ , wobei  $fn$  die Anzahl der korrelierten Paare angibt. Für große Moleküle ist  $f$  konstant, und somit wächst  $fn$  linear mit der Molekülgröße. Zweitens ist für ein großes Molekül die Anzahl von AOs ( $\mu, \nu$ ), die zur Beschreibung eines Orbitalpaares ( $ij$ ) benötigt werden, konstant und daher völlig unabhängig von der Molekülgröße. Das reduziert sowohl die Rechenoperationen als auch den Speicherbedarf. Bezeichnet man die mittlere Größe des lokalen AO-Raums pro Paar als  $L$ , so kann der Speicherbedarf im asymptotischen Limit auf  $fn L^2$  reduziert werden, und er skaliert somit nur noch linear mit der Größe des Moleküls, selbst wenn man die Berechnung der Integrale nur einmal zuläßt. Daraus folgt formal auch eine lineare Skalierung der Rechenzeit, wobei die entscheidende Frage ist, wann dieses Limit erreicht wird.

---

<sup>d</sup>Der englische Begriff *Prescreening* bezeichnet das Vernachlässigen sehr kleiner Größen (hier Integrale) vor deren expliziter Berechnung.

Im folgenden sollen die technischen Aspekte dieser Integraltransformation beschrieben werden, die in das quantenchemische Programm TX96<sup>221</sup> implementiert wurde. In diesem Zusammenhang ist der Begriff der *Schale* von Bedeutung, die als ein Satz kontrahierter Basisfunktionen mit der gleichen Radialfunktion verstanden werden kann. In den von Pople und Mitarbeitern entwickelten Basissätzen<sup>222,223</sup> haben z.B. die *s*- und *p*-Funktionen den gleichen Exponenten und sind in sogenannten *L*-Schalen zusammengefaßt. In den numerischen Näherungen, die zum Geschwindigkeitsvorteil dieser neuen Transformation führen, werden jeweils ganze Schalen anstelle einzelner Funktionen betrachtet. Das ist insofern sinnvoll, da das zugrundeliegende Integralprogramm von Wolinski ebenfalls mit Schalen arbeitet und außerdem auf diese Weise die Rotationsinvarianz innerhalb der Näherungen gewährleistet ist. Insgesamt wurden 4 Näherungen verwendet, wobei die ersten beiden die bekannten Näherungen des lokalen Korrelationskonzepts an sich sind und es sich bei den beiden anderen um spezifische Näherungen für den neuen Algorithmus handelt:

1. Die Einschränkung des virtuellen Raums
2. Das Vernachlässigen ferner Orbitalpaare
3. Die Vernachlässigung kleiner Beiträge in der ersten Halbtransformation bedingt durch zahlreiche kleine MO-Koeffizienten der lokalisierten Orbitale
4. Die paarspezifische Einschränkung des AO-Raums vor der Projektion

Im folgenden werden diese Näherungen einzeln erläutert.

### 1. Die Einschränkung des virtuellen Raums

Anregungen aus einem Orbitalpaar (*ij*) sind beschränkt auf die Paardomäne [*ij*], die sich aus den projizierten Orbitalen *p*, *q* aufbaut. Dabei ergeben sich die Paardomänen [*ij*] als direkte Summe der Orbitaldomänen [*i*] und [*j*], was zwangsläufig zu quadratischen Austauschmatrizen  $K_{pq}^{ij}$  führt. Die Methode zur automatischen Bestimmung von Orbitaldomänen von Boughton und Pulay<sup>202</sup> wurde mit einer geringfügigen Änderung direkt übernommen. Die Änderung besteht darin, daß eine Domäne nicht auf 4 Atome beschränkt ist, sondern sich beliebig weit ausdehnen kann. Während

die meisten  $\sigma$ -Bindungen und freien Elektronenpaare ausschließlich an ein oder zwei Atomen lokalisiert sind, kann es bei großen konjugierten  $\pi$ -Systemen vorkommen (wie z.B. in dem Azofarbstoff des verwendeten Molekül-Testsatzes, vgl. Tabelle 3.3, Seite 95), daß einige Orbitale vergleichsweise delokalisiert bleiben, was zu größeren Domänen führt. Das Abbruchkriterium, das für die Methode von Boughton und Pulay benötigt wird, wurde mit einem Wert von 0.98 unmittelbar übernommen.<sup>202</sup> Die hohe Zuverlässigkeit dieses Werts wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit und von anderen Gruppen nachgewiesen, wobei für größere Basissätze (*triple- $\zeta$ -Qualität*) ein Wert von 0.015 sinnvoller erscheint.<sup>R18</sup>

## 2. Das Vernachlässigen weit entfernter Orbitalpaare

Korrelationsbeiträge ferner Paare können vernachlässigt oder approximativ behandelt werden. Für gut lokalisierte Orbitale fällt der führende Term der Korrelationsenergie mit der 6ten Potenz bezüglich des Orbitalabstands ab und beträgt bei Abständen größer als 5Å nur noch wenige  $\mu E_h$ . Will man diese Tatsache zur Bestimmung vernachlässigbarer Orbitalpaare ausnutzen, so muß den delokalisierten Orbitalen Rechnung getragen werden. Insofern ist ein besseres Maß zur Bestimmung nicht der Abstand von einem Orbitalzentrum zum anderen, sondern, dem Vorschlag von Hampel und Werner<sup>224</sup> folgend, der kürzeste Abstand zwischen zwei Atomen, die zu den beiden Orbitalen beitragen. Es ist ohne weiteres einsichtig, daß bereits unmittelbar nach der Lokalisierung der Orbitale eine Auswahl wichtiger Orbitalpaare getroffen werden kann. In den hier vorgestellten Rechnungen wurden ferne Paare vernachlässigt, sobald ein Schwellenwert  $T_d$  für den Atomabstand überschritten wurde. In diesem Zusammenhang stellt sich zwangsläufig die Frage, ob die Vernachlässigung vieler kleiner Beiträge nicht insgesamt zu einem beträchtlichen Fehler führt, da alle Beiträge das gleiche Vorzeichen aufweisen. Das ist prinzipiell möglich, wenn sich die zu betrachtenden Strukturen sehr stark in ihrer Geometrie unterscheiden, wie z.B. die drei Strukturisomere des  $C_{20}$ . In den meisten Fällen (chemische Reaktionen) ist dies jedoch nicht zutreffend, und der Beitrag der fernen Paare zur gesamten Korrelationsenergie bleibt vergleichsweise konstant und fällt somit bei der Betrachtung von Relativenergien heraus. Eine bessere Lösung als das prinzipielle Vernachlässigen kleiner Beiträge ist die Modellierung dieser Paarkorrelationsenergien. Ein Ansatz,

der auf der Verwendung neuronaler Netzwerke basiert, soll im nächsten Kapitel vorgestellt werden. Andere Ansätze, die von einer Multipolentwicklung ausgehen, sollen hier nicht weiter diskutiert werden.<sup>220</sup>

### 3. Die Vernachlässigung kleiner Beiträge in der ersten Halbtransformation

Die Tatsache, daß viele LMO-Koeffizienten sehr klein sind, kann ausgenutzt werden, um den Rechenaufwand in der ersten Halbtransformation

$$(\mu i | j \nu) = \sum_{\rho \sigma} L_{\rho i} L_{\sigma j} (\mu \rho | \sigma \nu) \quad (17)$$

erheblich zu reduzieren. Als ein Satz von Integralen  $(\mu \rho | \sigma \nu)$  sollen diejenigen bezeichnet werden, die die Bedingung erfüllen, daß  $\mu \in M, \nu \in N, \rho \in R$  und  $\sigma \in S$  ist, wobei  $M, N, R$  und  $S$  unterschiedliche Schalen darstellen. Auf diese Weise können ganze Integralsätze vernachlässigt werden, wenn das Produkt des größten Integrals dieses Satzes,  $I_{max}$ , und das größte Produkt der korrespondierenden MO-Koeffizienten,  $D_{max}^{ij}$ , kleiner ist als ein Schwellenwert  $T_1$ .

$$\frac{|D_{max}^{ij} I_{max}|}{L_{mean}^2 P_{mean}^2} \leq T_1 \quad (18)$$

In dieser Gleichung beschreiben  $L_{mean}$  und  $P_{mean}$  die Mittelwerte der MO-Koeffizienten und der projizierten Funktionen. Diese wurden eingeführt, um die Basisatzabhängigkeit des Kriteriums, die durch  $D_{max}^{ij}$  eingeführt wird, wieder zu eliminieren. Sie gehen quadratisch in das Kriterium  $T_1$  ein, weil die resultierenden MO-Integrale auch quadratisch von der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{L}$  und der Projektionsmatrix  $\mathbf{P}$  abhängen. Die Berücksichtigung von  $P_{mean}$  erfaßt dabei Informationen des zweiten Transformationsschritts in der ersten Halbtransformation.  $D_{max}^{ij}$  kennzeichnet das Produkt  $L_{Ri}^{max} L_{Sj}^{max}$ , wobei  $L_{Ri}^{max}$  das größte Element der Koeffizientenmatrix ist, das zur Schale  $R$  und zum LMO  $i$  gehört. In anderen Worten: Die absolute Größe von  $D_{max}^{ij}$  ist von der Anzahl der Basisfunktionen pro Schale abhängig. Für die Mittelwerte gilt:

$$L_{mean} = \frac{1}{n_{Tk}} \sum_k \sum_{T \in [k]_{AO}} |L_{Tk}^{max}| \quad \text{und} \quad P_{mean} = \frac{1}{n_{Tq}} \sum_k \sum_{T, q \in [k]_{AO}} |P_{Tq}^{max}| \quad (19)$$

Hierin bezeichnet  $T$  alle AO-Schalen der AO-Domäne  $[k]_{AO}$ , und  $q$  läuft über alle Funktionen innerhalb dieser Domäne. Als AO-Domäne wird dabei eine Auswahl von



Basisfunktionen bezeichnet, die ausreicht, um den virtuellen Raum eines Orbitals  $k$  vor der Projektion zu beschreiben. Im nächsten Abschnitt wird beschrieben, wie dieses Kriterium den Speicherbedarf und den Rechenaufwand für die halbtransformierten Integrale beschränkt. Das vorgestellte Kriterium führt zu einer deutlichen Rechenzeiterparnis und eliminiert die formale  $O(N^6)$ -Skalierung der Transformation, es hat jedoch keinen Einfluß auf den Speicherbedarf. Allerdings führt dies zu einer Kopplung des Kriteriums für die Selektion des virtuellen Raums und des Kriteriums zur Eliminierung kleiner Beiträge. Diese Kopplung ist aber notwendig, um die Mittelung der MO-Koeffizienten auf diejenigen zu beschränken, die einen signifikanten Beitrag liefern.

#### 4. Die paarspezifische Einschränkung des AO-Raums vor der Projektion

Einschränkungen in der Summation der zweiten Halbtransformation begrenzen den AO-Raum, in dem die halbtransformierten Austauschmatrizen  $(\mu i | j \nu)$  berechnet werden müssen. Das wirkt sich verständlicherweise auch auf die erste Halbtransformation aus, die lediglich für eine Auswahl von Atomorbitalen  $\mu, \nu$  ausgeführt werden muß. Die zweite Halbtransformation kann als

$$K_{pq}^{ij} = (\bar{p}i | j\bar{q}) = \sum_{\mu, \nu \in [ij]_{AO}} P_{\mu p} K_{\mu\nu}^{ij} P_{\nu q} \quad (20)$$

geschrieben werden, wobei  $[ij]_{AO}$  die AO-Domäne für das Paar  $(ij)$  kennzeichnet (im Gegensatz zur normalerweise betrachteten Domäne  $[ij]$  in der projizierten Basis). Die Einschränkung dieser Summation reduziert den Rechenaufwand in der ersten Halbtransformation von einer formalen Skalierung  $fnN^4$  auf  $fnN^2L^2$ , wobei  $L$  wiederum die mittlere Größe der AO-Domänen ist und  $fn$  die Anzahl der Orbitalpaare angibt. Dieses Verhalten ist von größter Bedeutung für den vorgestellten Algorithmus, da es den Speicherbedarf signifikant reduziert, wohingegen die unter 3. vorgestellte Näherung die Rechenzeit verkürzt. Das rührt daher, daß  $L$  für große Moleküle beträchtlich kleiner ist als die volle AO-Basis und ein asymptotisches Limit erreicht, das zwar vom Basissatz, nicht jedoch von der Molekülgröße abhängt. Ein Beispiel für die mittlere Größe von  $L$  im Vergleich zur vollen AO-Basis und zur mittleren Größe der Paardomänen in projizierter AO-Basis ist in Abbildung 3.1 für eine Sequenz von Glycin-Oligomeren angeführt. Eine Glycin-Einheit entspricht

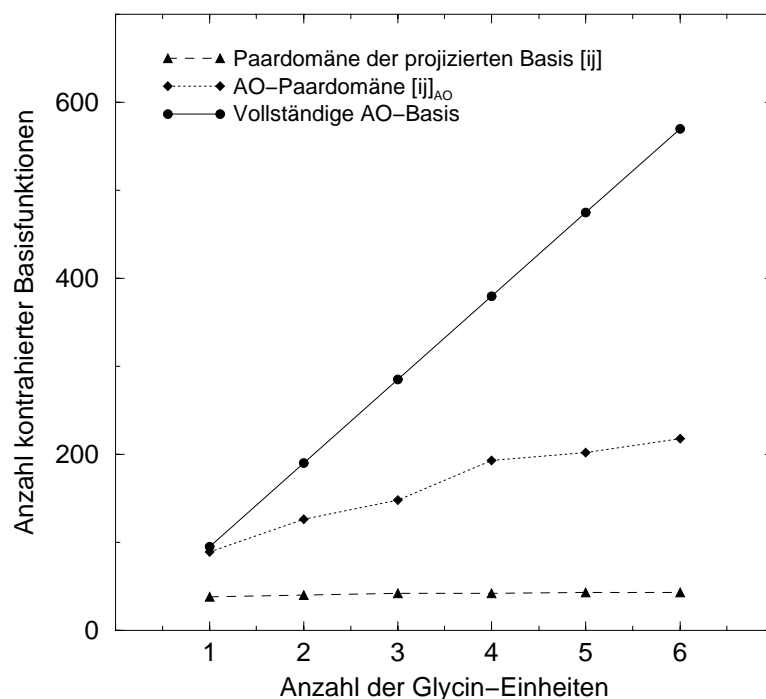


Abbildung 3.1: Ein Vergleich der durchschnittlichen Größe der cc-pVDZ-Paardomänen in AO- und projizierter Basis als Funktion der Anzahl von Glycin-Einheiten in einer aufsteigenden Folge von Glycin-Oligomeren.

bei der verwendeten cc-pVDZ-Basis 95 kontrahierten Funktionen. Erwartungsgemäß ist die Korrelationsenergie sehr empfindlich bezüglich der Einschränkung durch die AO-Domäne, weshalb  $L$  deutlich größer sein muß als die Domäne für das Paar ( $ij$ ) in projizierter Basis. Allerdings nimmt auch  $L$  mit zunehmender Molekülgröße einen konstanten Wert an. Es ist erkennbar, daß  $L$  bereits sehr nahe am asymptotischen Limit ist. Es gibt zwei Begründungen für die Empfindlichkeit der Korrelationsenergie bezüglich dieser Einschränkung. Zum einen werden die projizierten Orbitale in dieser Näherung nur durch einen kleinen Satz von AOs beschrieben, was die Bedingung der strengen Orthogonalität zwischen dem besetzten und dem virtuellen Raum verletzt. Zum anderen können die Elemente der Projektionsmatrix sehr groß sein, wenn die projizierten Funktionen renormiert werden, was dazu führt, daß die Vernachlässigung kleiner Integrale  $K_{\mu\nu}^{ij}$  vergleichsweise große Fehler in den transformierten Integralen bedingt. Zudem führen Ungenauigkeiten in den transformierten Integralen zu einem Verlust der variationellen Eigenschaft des Hylleraas Funktio-

nals,<sup>225</sup> das in den LMP2-Iterationen minimiert wird. Daher muß das Kriterium, das den AO-Raum einschränkt, mit Sorgfalt gewählt werden, wie aus den Anwendungsbeispielen unten hervorgeht.

Die AO-Paaromänen  $[ij]_{AO}$  werden als direkte Summen der AO-Orbitaldomänen  $[i]_{AO}$  und  $[j]_{AO}$  gewählt, die wie folgt bestimmt werden: Das erste Kriterium basiert auf der Orthogonalitätsbeziehung

$$\langle \bar{p} | i \rangle = (\mathbf{P}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{L})_{pi} = 0 \quad (21)$$

wobei  $\bar{p}$  ein projiziertes AO,  $i$  ein besetztes LMO,  $\mathbf{P}$  die Projektionsmatrix,  $\mathbf{S}$  die Überlappungsmatrix in AO-Basis und  $\mathbf{L}$  die Koeffizientenmatrix der lokalisierten Orbitale darstellt. Die Basisfunktionen einer gegebenen Schale  $S$  werden dann einer AO-Domäne zugeordnet, wenn die Bedingung

$$\frac{1}{n_S} \sum_{\mu \in S} |(\mathbf{S} \mathbf{L})_{\mu i}| \geq T_2 \quad (22)$$

erfüllt ist. Hierin ist  $n_S$  die Anzahl der Basisfunktionen in der Schale  $S$ , und  $T_2$  ist der benutzerdefinierte Schwellenwert. Allerdings reicht dieses Kriterium allein nicht aus, da die Überlappung sehr klein werden kann, wenn die lokalen Symmetrien zwischen  $|i\rangle$  und  $|\bar{p}\rangle$  voneinander verschieden sind. Der Einfluß solcher Sonderfälle kann dadurch minimiert werden, daß man das Kriterium anstelle auf einzelne Funktionen auf ganze Schalen von AOs wirken läßt. Sobald eine Funktion in der betrachteten Schale die korrekte Symmetrie aufweist, wird die gesamte Schale berücksichtigt und das Problem somit beseitigt. Trotzdem kann das Kriterium versagen, wie z.B. für die Überlappung zwischen einem  $\pi$ -artigen MO und einer s-Funktion. Idealerweise sollte man die absolute Überlappung  $\langle |\mu| | i \rangle$  zwischen einem LMO und einer Basisfunktion betrachten, jedoch ist diese Größe zu aufwendig zu berechnen. Um diese Größe zu simulieren, wurde für das Kriterium  $T_2$  folgende Zusatzbedingung gewählt:

$$\frac{v}{n_s} \sum_{\mu \in S} \sqrt{X_{\mu i}^2 + Y_{\mu i}^2 + Z_{\mu i}^2} \geq T_2 \quad (23)$$

mit

$$X_{\mu i} = \langle \mu | \hat{x} - x^{(i)} | i \rangle = (\mathbf{X} \mathbf{L})_{\mu i} - x^{(i)} (\mathbf{X} \mathbf{L})_{\mu i} \quad (24)$$

und analogen Ausdrücken für  $Y_{\mu i}$  und  $Z_{\mu i}$ . In diesen Gleichungen bezeichnen  $\hat{x}, \hat{y}$  und  $\hat{z}$  die Ortsoperatoren,  $x^{(i)}, y^{(i)}$  und  $z^{(i)}$  sind die Koordinaten der Ladungszentren der LMOs  $i$ , und  $v$  ist letztendlich ein Skalierungsfaktor, der empirisch zu 0.12 bestimmt wurde. Eine weitere Optimierung dieses Parameters wurde nicht in Betracht gezogen. Für diagonale und solche Orbitalpaare, in denen ein Atom zu beiden Orbitaldomänen gehört, empfiehlt es sich, einen etwas niedrigeren (genaueren) Schwellenwert  $T_2$  zu wählen, während alle anderen Paare eine etwas geringere Genauigkeit erfordern. Entsprechendes gilt verständlicherweise auch für schlecht lokalisierte  $\pi$ -Systeme. Sinnvolle Werte für  $T_2$  sollen weiter unten diskutiert werden.

Die Beschreibung dieser Schwellenwerte macht deutlich, daß hier noch viel Raum zum Experimentieren besteht und daß neue, universellere Kriterien gefunden werden müssen. Allerdings soll diese Studie auch eher zeigen, daß dieser Weg prinzipiell beschritten werden kann, zumal die gewählten Kriterien für alle untersuchten Moleküle einwandfrei arbeiten. Die Integraltransformation kann somit durch folgende Schritte charakterisiert werden:

1. Es wird eine Liste aller korrelierten Orbitalpaare ( $ij$ ) erstellt. Von dieser Liste können schon im voraus ferne Paare, die über den Schwellenwert  $T_d$  bestimmt werden, eliminiert werden. Im folgenden wird diese Liste weiter reduziert, womit den einzelnen Einschränkungen Rechnung getragen wird.
2. Die Integrale eines Schalen-Quartetts ( $MR|SN$ ) werden in Matrizen  $(\mathbf{I})_{\mu'\nu',\rho'\sigma'} = (\mu\nu|\rho\sigma)$  sortiert, worin griechische Buchstaben wiederum individuelle AOs und Großbuchstaben ganze Schalen bezeichnen ( $\mu \in M, \nu \in N, \dots$ ). Hier und im weiteren Verlauf beschreibt ein ' ' solche Größen, die durch die Länge einer Schale bestimmt sind.
3. Die Permutationssymmetrie der Integrale wird vollständig ausgenutzt, d.h. jedes Integral wird achtmal verwendet. Es werden die Indizes der Schalen RS, RN, MS und MN transformiert. Jeder dieser Fälle liefert bedingt durch die Supermatrixsymmetrie zwei Beiträge. Im folgenden wird der Algorithmus nur für die Schalen R und S skizziert, da sich die anderen Fälle völlig analog verhalten.

4. Die Liste der zu transformierenden Orbitalpaare wird weiterhin eingeschränkt, wenn der Schwellenwert  $T_1$  durch die Schalen  $R$  und  $S$  nicht erreicht wird und  $M$  und  $N$  den Schwellenwert  $T_2$  nicht überschreiten. Aus dieser reduzierten Paarliste werden nun Dichtematrizen

$$(\mathbf{D}')_{\rho'\sigma',ij} = L_{\rho'i}L_{\sigma'j} \quad (25)$$

$$(\mathbf{D}')_{\rho'\sigma',ji} = L_{\rho'j}L_{\sigma'i} \quad (26)$$

erzeugt. Dabei werden  $ij$  und  $ji$  als Indizes der reduzierten Paarliste angesehen.

5. Bedingt durch die Anordnung in Matrizenform kann für die eigentliche erste Halbtransformation eine effiziente Matrixmultiplikation

$$\mathbf{K}' = \mathbf{I}' \cdot \mathbf{D}' \quad (27)$$

verwendet werden. Funktionen mit einer großen Nebenquantenzahl erzeugen automatisch größere Schalen und erhöhen somit die Effizienz der Matrixmultiplikation.

6. In einem letzten Schritt werden die Elemente der kleinen  $\mathbf{K}'$ -Matrizen, deren Größe durch die Schalen  $M$  und  $N$  vorgegeben werden, zu den halbtransformierten Austauschintegralen  $\mathbf{K}^{ij}$  hinzuaddiert, um die Summation zu gewährleisten.

$$(\mathbf{K}^{ij})_{\mu\nu} + (\mathbf{K}')_{\mu'\nu',ij} \longrightarrow (\mathbf{K}^{ij})_{\mu\nu} \quad (28)$$

$$(\mathbf{K}^{ij})_{\nu\mu} + (\mathbf{K}')_{\mu'\nu',ji} \longrightarrow (\mathbf{K}^{ij})_{\nu\mu} \quad (29)$$

Nachdem alle Schalenquartetts der Integrale durchgearbeitet wurden, werden die Austauschmatrizen in die projizierte Basis transformiert, was der zweiten Halbtransformation entspricht. Dieser Schritt erfordert zwei Matrixmultiplikationen pro Paar, weshalb der Rechenaufwand hierfür unkritisch ist. Sobald alle Austauschmatrizen erzeugt wurden, können die LMP2-Gleichungen iterativ gelöst und die Korrelationsenergie berechnet werden.

Zusammenfassend wird die gesamte Logik dazu verwandt, eine effektive Paarliste zu erstellen und die korrekten Speicherplätze der halbtransformierten Integrale anzusteuern. Die eigentliche Transformation ist frei von logischen Abfragen und kann

deshalb als Matrixoperation programmiert werden. Ist der Computer mit ausreichend Speicher ausgestattet, um alle internen Austauschmatrizen im Speicher zu halten, so benötigt der Algorithmus lediglich einen einzelnen Durchgang durch die Integrale. Ist der Computer dafür zu klein, kann die gesamte Paarliste ohne Probleme in kleinere Bereiche zerlegt werden. Die entsprechenden Austauschmatrizen werden dann auf der Platte abgelegt und dort zur gesamten Paarliste ergänzt. Damit ist der Algorithmus nur noch abhängig von der Kapazität der Platte des Rechners, was keinerlei Einschränkung darstellt, da die vollständig transformierten Austauschmatrizen sehr klein sind. Eine Parallelisierung des Algorithmus ist ebenfalls möglich, wurde hier aber nicht weiter untersucht.

Im folgenden soll der Einfluß der Abbruchkriterien auf die Korrelationsenergie verschiedener Moleküle untersucht werden. Dabei werden zwei Aspekte im Detail betrachtet: Zum einen wird die Abhängigkeit der eingeführten Näherungen von der Qualität des Basissatzes untersucht, zum anderen wird geprüft, ob der numerische Fehler mit der Molekülgröße wächst. In bezug auf diese Aspekte ist das Verhalten des Abstandskriteriums  $T_d$  am einfachsten zu verstehen. Der Fehler in der Korrelationsenergie nimmt mit der Anzahl der vernachlässigten Paare zu. Einen sinnvollen Wert für  $T_d$  kann man durch die Bestimmung mittlerer Paarenergien innerhalb definierter Abstandsbereiche ermitteln. Da dieses Verhalten bereits in anderen Arbeiten<sup>R12</sup> getestet wurde und auch keinerlei Besonderheiten zu erwarten waren, wurde hier jeweils ein Abstand von 6Å gewählt, der immer als sichere Wahl angesehen werden kann. In allen hier vorgestellten Rechnungen wurde die Pipek-Mezey-Lokalisierung verwendet, obwohl diese Methode zu etwas größeren Paardomänen bei ausgedehnten  $\pi$ -Systeme führt als beispielsweise die Boys-Lokalisierung.

Die Schwellenwerte  $T_1$  und  $T_2$  wurden bei Verwendung unterschiedlicher Basissätze für Milchsäure (18 korrelierte Orbitale) und Glycin (15 korrelierte Orbitale) getestet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3.1 und 3.2 zusammengefaßt. Es wurden einerseits die segmentiert kontrahierten Basissätze von Pople *et al.*<sup>222,223</sup> (6-31G und 6-311G) und andererseits die allgemein kontrahierten Basissätze von Dunning *et al.*<sup>226</sup> (cc-pVDZ und cc-pVTZ) verwendet. Der Fehler in der Korrelationsenergie,

Tabelle 3.1: Basissatzabhängigkeit der LMP2-Korrelationsenergien und numerische Fehler (in  $10^{-2}$  %) unter dem Einfluß verschiedener Schwellenwerte am Beispiel der Milchsäure.<sup>a</sup>

Basissatz	#CF <sup>b</sup>	$E_{LMP2}^{Ref.}$	Test für $T_2$		Test für $T_1$		Fehler <sup>c</sup>	Fehler <sup>d</sup>	Ref.
			$E_{LMP2}$	Fehler <sup>c</sup>	$E_{LMP2}$	Fehler <sup>c</sup>			
		$T_1 = 0.000$	$T_1 = 0.000$	$T_1 = 9 \cdot 10^3$					
		$T_2 = 0.000$	$T_2 = 0.004$	$T_2 = 0.004$					
6-31G(d)	102	-0.89899090	-0.89899182	0.010	-0.89903361	0.475	0.476	[222]	
6-31G(d,p)	120	-0.93234490	-0.93244470	1.070	-0.93247581	1.404	0.334	[222]	
6-311G(d,p)	144	-1.00426821	-1.00426179	0.064	-1.00428220	0.139	0.203	[223]	
6-311G(2d,p)	174	-1.06923087	-1.06928618	0.517	-1.06933294	0.955	0.437	[223]	
6-311G(2d,2p)	192	-1.07547426	-1.07553284	0.545	-1.07557146	0.904	0.359	[223]	
6-311G(2df,2pd)	264	-1.17906340	-1.17922405	1.363	-1.17926544	1.714	0.351	[223]	
cc-pVDZ [3s2p1d/2s]	96	-0.90681822	-0.90685535	0.409	-0.90761378	8.773	8.363	[226]	
cc-pVDZ [3s2p1d/2s1p]	114	-0.94204484	-0.94207054	0.273	-0.94252658	5.114	4.841	[226]	
cc-pVTZ [4s3p2d/3s2p]	192	-1.08878731	-1.08884136	0.496	-1.08888215	0.871	0.375	[226]	
cc-pVTZ [4s3p2df/3s2p]	234	-1.18243173	-1.18249597	0.543	-1.18252672	0.803	0.260	[226]	
cc-pVTZ [4s3p2df/3s2p1d]	264	-1.19065272	-1.19071300	0.506	-1.19075638	0.871	0.364	[226]	

<sup>a</sup> Ferne Paare wurden nicht vernachlässigt. Für die Definition der Orbitaldomänen wurde der von Boughton und Pulay vorgeschlagene Wert von 0.98 verwendet.<sup>202</sup> <sup>b</sup> Anzahl kontrahierter Funktionen. <sup>c</sup> Relativ zu Spalte 3. <sup>d</sup> Relativ zu Spalte 4.

Tabelle 3.2: Basissatzabhängigkeit der LMP2-Korrelationsenergien und numerische Fehler (in  $10^{-2}$  %) unter dem Einfluß verschiedener Schwellenwerte am Beispiel des Glycins.<sup>a</sup>

Basissatz	#CF <sup>b</sup>	$E_{LMP2}^{Ref}$	Test für $T_2$		Test für $T_1$		Ref.
			$E_{LMP2}$	Fehler <sup>c</sup>	$E_{LMP2}$	Fehler <sup>c</sup>	
		$T_1 = 0.000$	$T_1 = 0.000$		$T_1 = 9 \cdot 10^3$		
		$T_2 = 0.000$	$T_2 = 0.004$		$T_2 = 0.004$		
6-31G(d)	85	-0.77338040	-0.77339406	0.177	-0.77340267	0.288	0.111 [222]
6-31G(d,p)	100	-0.79907901	-0.79909218	0.165	-0.79910863	0.371	0.206 [222]
6-311G(d,p)	120	-0.85487988	-0.85487783	0.024	-0.85489175	0.139	0.163 [223]
6-311G(2d,p)	145	-0.90847054	-0.90848927	0.206	-0.90853979	0.762	0.556 [223]
6-311G(2d,2p)	160	-0.91184823	-0.91186435	0.177	-0.91195605	1.182	1.006 [223]
6-311G(2df,2pd)	220	-0.99718143	-0.99720337	0.220	-0.99736787	1.870	1.650 [223]
cc-pVDZ [3s2p1d/2s]	80	-0.77874478	-0.77881010	0.839	-0.77942891	8.785	7.946 [226]
cc-pVDZ [3s2p1d/2s1p]	95	-0.80348198	-0.80353506	0.661	-0.80394824	5.803	5.142 [226]
cc-pVTZ [4s3p2d/3s2p]	160	-0.92426394	-0.92430537	0.448	-0.92441831	1.670	1.222 [226]
cc-pVTZ [4s3p2d1f/3s2p]	195	-1.00200186	-1.00205215	0.502	-1.00217422	1.720	1.218 [226]
cc-pVTZ [4s3p2d1f/3s2p1d]	220	-1.00836828	-1.00841593	0.473	-1.00855113	1.813	1.341 [226]

<sup>a</sup> Ferne Paare wurden nicht vernachlässigt. Für die Definition der Orbitaldomänen wurde der von Boughton und Pulay vorgeschlagene Wert von 0.98 verwendet.<sup>202</sup> <sup>b</sup> Anzahl kontrahierter Funktionen. <sup>c</sup> Relativ zu Spalte 3. <sup>d</sup> Relativ zu Spalte 4.



der durch das Kriterium  $T_1$  (Einschränkungen in der ersten Halbtransformation) bedingt ist, ist in Spalte 8 der Tabelle 3.1 gezeigt und bewegt sich im Bereich von 0.01% für die meisten Basissätze. Auffällig ist jedoch, daß der Fehler für die cc-pVDZ Basen sehr groß werden kann (bis 0.09%). Dieser große Fehler geht auf den steilen Anstieg der mittleren Koeffizientengröße in kleinen Basissätzen zurück, der zu einem Versagen des Korrekturterms in Gleichung 18 führt. Da dieses Verhalten lediglich bei kleinen Basissätzen auftreten kann, wurde es nicht weiter untersucht, weil eine einfache *double- $\zeta$* -Basis ohnehin als zu klein betrachtet werden muß. Außer den in Tabelle 3.1 gezeigten Basissätzen wurden auch noch solche mit Diffusfunktionen untersucht, insbesondere die 6-31+G(d)-, 6-311++G(d,p)- und die aug-cc-pVDZ-Basen. Diese Tests zeigten, daß das bisherige Kriterium  $T_1$  nicht in der Lage ist, solche Basisfunktionen korrekt zu handhaben. Betrachtet man z.B. die 6-311++G(d,p)-Basis bei der Berechnung von Milchsäure, so ergibt sich bedingt durch  $T_1$  ein Fehler von 0.335% in der Korrelationsenergie, wohingegen  $T_2$  nur eine Abweichung von 0.002% verursacht, was im üblichen Bereich liegt. Insofern kann das Abbruchkriterium, wie es in Gleichung 18 verwendet wurde, nicht für Basissätze mit Diffusfunktionen empfohlen werden.

Der Schwellenwert  $T_2$  des zweiten Kriteriums (i.e. die Einschränkung des virtuellen Raums vor der Projektion) verhält sich generell weniger empfindlich bezüglich des Basissatzes als  $T_1$ . Die Basissätze von Dunning zeigen durchweg etwas größere Fehler als die von Pople, aber ihr Fehler ist etwas systematischer. Für die meisten getesteten Basissätze liegt der numerische Fehler, der durch  $T_2$  verursacht wurde, unterhalb von 0.01% der Korrelationsenergie. Die Kombination der Kriterien  $T_1$  und  $T_2$  führt mit der oben diskutierten Ausnahme zu einem Fehler von ungefähr 0.02%, wobei sie zu Korrelationsenergien führen, die im Vergleich zum Referenzwert zu niedrig sind. Dieses Verhalten ist typisch für Näherungen, die das Variationstheorem verletzen. Jedoch ist auch zu beachten, daß es immer zu einer Fehlerkompensation kommt, wenn das Abstandskriterium  $T_d$  eingeführt wird.

Nachdem die Abhängigkeit des numerischen Fehlers vom Basissatz untersucht wurde, soll als nächster Schritt die Abhängigkeit von der Molekülgröße überprüft

werden. Es wurde ein Testsatz von 8 Molekülen gewählt, der in Tabelle 3.3 angeführt ist und der die unterschiedlichsten Struktur motive enthält. Es werden nicht nur verschiedene funktionelle Gruppen berücksichtigt, sondern auch  $\pi$ -Systeme unterschiedlicher Größe. Der mittlere numerische Fehler der Korrelationsenergie beträgt weniger als 0.01% für die gewählten Schwellenwerte. Es konnte kein systematisches Verhalten der Kriterien  $T_1$  und  $T_2$  festgestellt werden. Molekülspezifische Eigenschaften scheinen den Fehler stärker zu dominieren als die Molekülgröße selbst. Der etwas größere Fehler für Koffein, der auf  $T_2$  zurückgeführt werden kann, wird höchstwahrscheinlich durch die schlechte Lokalisierung des  $\pi$ -Systems verursacht, die in der Tat zu Paardomänen  $[ij]$  mit bis zu 10 Atomen führt. In den meisten Fällen enthalten Paardomänen weniger als 6 Atome. Sollte das  $\pi$ -System für diese Abweichung verantwortlich sein, so wäre allerdings nicht zu verstehen, warum der Azofarbstoff mit Paardomänen mit bis zu 11 Atomen einen deutlich kleineren Fehler zeigt. In jedem Fall stellen jedoch beide Moleküle harte Testfälle für die eingeführten Näherungen dar. Auf der Basis der vorgestellten Tests kann ein Wert von  $5 \cdot 10^3$  für  $T_1$  und ein Wert von 0.004 für  $T_2$  empfohlen werden. Für Dunning's Basissätze sollten etwas empfindlichere Schwellenwerte gewählt werden.

Um nun den Geschwindigkeitsvorteil des neuen Algorithmus testen zu können, wurde eine Sequenz von Glycin-Oligomeren ( $[C_3H_5NO_2]_n; n = 1 - 6$ ) bis hin zum Hexamer gewählt. Um ein möglichst realistisches System bereitzustellen, wurden die Geometrien den kristallographischen Daten einer erweiterten Einheitszelle entnommen (vgl. Abbildung 3.2). Diese Sequenz erlaubt die direkte Bestimmung der Skalierung der Methode, da die Anzahl der korrelierten Orbitale und die Anzahl kontrahierter Basisfunktionen linear mit der Anzahl der Glycin-Einheiten ansteigt. Das System zeigt zudem den Einfluß der Raumerfüllung des Moleküls auf die Skalierung. Bis zum Trimer liegt mehr oder weniger eine zweidimensionale Struktur vor, während höhere Oligomere eine 3D-Struktur aufweisen. Es ist zu erwarten, daß zweidimensionale Strukturen eine vorteilhaftere Skalierung im Vergleich zu 3D-Strukturen aufweisen. Tabelle 3.4 zeigt den Speicherbedarf und die CPU-Zeiten für zwei unterschiedliche Basissätze, Dunning's cc-pVDZ- und cc-pVTZ-Basen, wobei bei letzterer keine  $d$ -Funktionen an Wasserstoffatomen verwendet wurden. Im Zu-

Tabelle 3.3: LMP2/cc-pVDZ-Korrelationsenergien und numerische Fehler (in  $10^{-2}$  %), bedingt durch die eingeführten Näherungen in Abhängigkeit von der Molekülgröße.<sup>a</sup>

Molekül	#CF <sup>b</sup>	#CE <sup>c</sup>	$E_{LMP2}^{Ref.}$	Test für $T_2$		Test für $T_1$	
				$E_{LMP2}$	Fehler <sup>d</sup>	$E_{LMP2}$	Fehler <sup>d</sup>
			$T_1 = 0.000$	$T_1 = 0.000$	$T_1 = 4 \cdot 10^3$		
			$T_2 = 0.000$	$T_2 = 0.004$	$T_2 = 0.004$		
Aceton	72	24	-0.55480941	-0.55481146	0.037	-0.55481207	0.048
Glycin	85	30	-0.77338040	-0.77339406	0.177	-0.77339973	0.250
Milchsäure	102	36	-0.89899090	-0.89899182	0.010	-0.89902119	0.337
Uracil	128	42	-1.15300124	-1.15301682	0.135	-1.15307166	0.611
Adenin	160	50	-1.41041784	-1.41049751	0.565	-1.41054240	0.883
Glycin Dimer	170	60	-1.54524311	-1.54527699	0.219	-1.54528279	0.257
Menthol	205	66	-1.45089391	-1.45089604	0.015	-1.45094701	0.366
Koffein	230	74	-1.97181493	-1.97208814	1.386	-1.97222908	1.647
HPAMP <sup>f</sup>	262	80	-2.12201892	-2.12203600	0.080	-2.12211215	0.439

<sup>a</sup> Alle Rechnungen beziehen sich auf eine 6-31G(d)-Basis. Ferne Paare wurden nicht vernachlässigt. Für die Definition der Orbitallomänen wurde der von Boughton und Pulay vorgeschlagene Wert von 0.98 verwendet.<sup>202</sup> <sup>b</sup> Anzahl kontrahierter Funktionen.

<sup>c</sup> Anzahl korrelierter Elektronen. <sup>d</sup> Relativ zu Spalte 4. <sup>e</sup> Relativ zu Spalte 5. <sup>f</sup> 4-[(4'-Hydroxyphenyl)azo]-*N*-methylpyridin.

Tabelle 3.4: LMP2-Benchmark-Rechnungen für eine Folge von Glycin-Oligomeren. (CPU-Zeiten in Min. auf einer SGI Power-Challenge R10000/194 MHz/1.5GB/2MB. Speicher in MW, Energien in  $E_h$ , Schwellenwerte des 1. Parametersatzes (obere Zeile):  $T_d = 6.0\text{\AA}$ ,  $T_2 = 0.005$ ,  $T_1 = 10^3$ ; Schwellenwerte des 2. Parametersatzes (untere Zeile):  $T_d = 6.0\text{\AA}$ ,  $T_2 = 0.006$ ,  $T_1 = 4 \cdot 10^3$ ; Schwellenwerte für die cc-pVTZ-Basis:  $T_d = 6.0\text{\AA}$ ,  $T_2 = 0.005$ ,  $T_1 = 9 \cdot 10^3$ .)

Oligomer	Basis <sup>a</sup>	CF <sup>b</sup>	#AV <sup>c</sup>	CE <sup>d</sup>	NP <sup>e</sup>	Speicher			CPU-Zeit			Korrelationsenergie	
						Trans.	LMP2	Platte	Trans.	ERIs	Tot.	$E_{LMP2}$	$E_{Ref}$
Monomer	cc-pVDZ	95	89	30	0.0	1.3	0.7	0.0	6	1	8	-0.80369515	-0.80348228
						1.3	0.7	0.0	6	1	8	-0.80379915	-0.80348228
Dimer	cc-pVDZ	190	130	60	17.2	8.0	2.5	0.0	50	4	56	-1.60590621	-1.60577350
						7.5	2.5	0.0	43	4	49	-1.60599622	-1.60577350
Trimer	cc-pVDZ	285	154	90	27.7	21.1	5.3	0.0	154	10	171	-2.41633266	-2.41637237
						19.6	5.3	0.0	131	10	141	-2.41643988	-2.41637237
Tetramer	cc-pVDZ	380	203	120	24.2	64.5	9.8	0.0	753	25	801	-3.22048798	-3.22062184
						58.6	9.8	0.0	612	25	661	-3.22056705	-3.22062184
Pentamer	cc-pVDZ	475	215	150	36.5	92.0	13.2	5.7	1408	42	1495	-4.02948436	-
						81.3	13.2	5.7	996	42	1083	-4.02957512	-
Hexamer <sup>f</sup>	cc-pVDZ	570	236	180	42.1	68.5	8.6	23.2	2306	131	2538	-4.84085174	-
						68.5	8.6	23.2	1633	129	1863	-4.84089500	-
Monomer	cc-pVTZ	195	184	30	0.0	5.5	2.9	0.0	65	9	77	-1.00219536	-1.00200204
						32.8	9.8	0.0	616	34	668	-2.00448738	-2.00441442
Dimer	cc-pVTZ	390	267	60	17.4	84.5	10.8	20.8	2397	87	2549	-3.01566041	-
						78.5	16.5	39.9	11790	836	12828	-4.02324470	-
Trimer	cc-pVTZ	585	424	120	24.2	90.5	22.7	52.1	20639	2064	23118	-5.03310598	-
						90.5	22.7	52.1	20639	2064	23118	-5.03310598	-

<sup>a</sup> Dunning's cc-pVTZ-Basis ohne *d*-Funktionen an Wasserstoffatomen [4s3p2d1f/3s2p]. <sup>b</sup> Anzahl kontrahierter Basisfunktionen. <sup>c</sup> Durchschnittliche Größe einer AO-Paarodomäne [*ij*]<sub>AO</sub>. <sup>d</sup> Anzahl korrelierter Elektronen. <sup>e</sup> Prozentsatz vernachlässigter Paare. <sup>f</sup> Zwei Integraldurchläufe. <sup>g</sup> Vier Integraldurchläufe. <sup>h</sup> Sechs Integraldurchläufe.

sammenhang mit der cc-pVDZ-Basis wurden zwei verschiedene Sätze für die Schwellenwerte ( $T_1, T_2$ ) verwendet, um den Einfluß dieser Werte auf die Skalierung bzw. die CPU-Zeiten und den Speicherbedarf zu verdeutlichen. Die mittlere Dimension der AO-Domänen ist ebenfalls gezeigt. Obwohl die AO-Domänen vergleichsweise groß sind, wachsen sie viel langsamer als die Anzahl der Basisfunktionen (vgl. Abbildung 3.1, Seite 86). Für die verwendete *double- $\zeta$* -Basis streben sie einem Grenzwert unterhalb von 300 Funktionen entgegen, für die etwas diffusere cc-pVTZ-Basis ist ein etwas höherer Grenzwert zu erwarten. Die angegebenen Zahlen demonstrieren, daß die größten berechneten Moleküle immer noch nicht groß genug sind, um die maximale Effizienz der LMP2-Methode zu erreichen. Für noch größere Moleküle, die bei der derzeitigen rasanten Weiterentwicklung der Computer sicherlich in Kürze

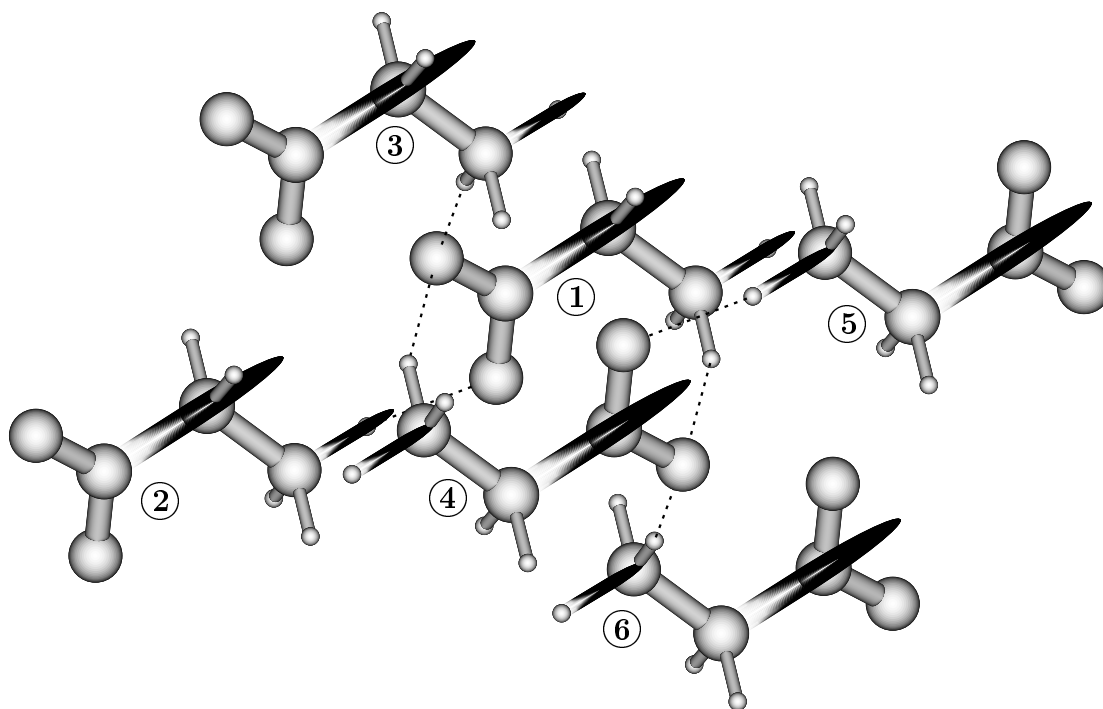


Abbildung 3.2: Struktur eines Glycin-Hexamers aus einer erweiterten kristallographischen Einheitszelle. (Die Zahlen kennzeichnen die Oligomere, so wird z.B. das Trimer aus den Glycin-Einheiten 1, 2 und 3 aufgebaut.)

berechnet werden können, ist eine noch bessere Performance des vorgestellten Algorithmus im Vergleich zu konventionellen Verfahren zu erwarten. Der Prozentsatz vernachlässigter ferner Paare ist in Spalte 6 der Tabelle 3.4 aufgeführt. Für den größten Cluster wurden lediglich 42% aller Paare vernachlässigt. Der Prozentsatz vernachlässigter Paare zeigt eindeutig den Einfluß der molekularen Struktur: Geht man vom planaren Trimer zum dreidimensionalen Tetramer, so nimmt der Prozentsatz ab und nicht zu. Die Speicheranforderungen skalieren mit der 2,5ten Potenz für Rechnungen, die einen Integraldurchgang benötigen. Vergleicht man diese Zahl mit der  $n^2 N^2$ -Skalierung für konventionelle *incore*-Transformationen, so ist die Verbesserung bemerkenswert. Die Plattenplatzanforderungen (Spalte 9) werden problemlos durch heutige Multigigabyte-Platten erfüllt. Etwas weichere Schwellenwerte führen zu Speicherersparnis von ungefähr 10% (vgl. die unteren Zeilen für die einzelnen Oligomere). Der eigentliche Engpaß ergibt sich für den Speicherbedarf durch die AO-Domänen  $[ij]_{AO}$ , da diese deutlich größer sind als die korrespondierenden Paardomänen  $[ij]$  in projizierter Basis. Rechenzeitersparnisse bedingt durch die weicheren Schwellenwerte sind signifikant und können bis zu 30% betragen. Jedoch wird die Gesamtskalierung der Transformation von ungefähr  $O(N^{2.6})$  bis  $O(N^{2.9})$  durch die andere Wahl der Schwellenwerte kaum beeinflusst, was besonders aus Abbildung 3.3 hervorgeht. Dort werden die CPU-Zeiten der Integraltransformation als Funktion der Glycin-Einheiten dargestellt. Das bedeutet, daß vor allem der Vorfaktor der Skalierung durch die Wahl von  $T_1$  beeinflusst wird. Der relativ starke Anstieg der CPU-Zeit in Abbildung 3.3 zwischen dem Trimer und dem Tetramer wird wiederum durch den Übergang von räumlichen 2D- zu 3D-Strukturen verursacht. Schätzt man nun die CPU-Zeit für eine vollständige SCF-Rechnung mit 10 Zyklen ab, in denen die Integrale jeweils nur einmal berechnet werden müssen, so dauert eine lokale MP2-Rechnung nur zweimal solange wie der vorhergehende SCF-Schritt. Die Ergebnisse der cc-pVTZ-Rechnungen ähneln stark denen der cc-pVDZ-Benchmark-Rechnungen. Der prozentuale Anteil der CPU-Zeit, der zur Berechnung der Integrale benötigt wird, ist für die cc-pVTZ-Basis größer als für die cc-pVDZ-Basis. Das resultiert aus den Speicherbeschränkungen, weil für die große Basis mehrere Integraldurchläufe notwendig sind. Die Effizienz der Schwellenwerte wird insbesondere deutlich, wenn man bedenkt, daß die formale  $O(N^6)$ -Skalierung durch eine  $O(N^3)$

(oder  $O(N^{2.5})$  im besten Fall) ersetzt wird. Diese verbesserte Skalierung erlaubt die Berechnung großer Moleküle, die bislang dem HF-Verfahren oder der Dichtefunktionaltheorie vorbehalten waren. Jedoch ist der Vorfaktor immer noch vergleichsweise groß, was durch die aufwendige Logik verursacht wird. Das führt dazu, daß die Methode erst für sehr große Moleküle wettbewerbsfähig wird. Der Überkreuzungspunkt mit dem konventionellen MP2 liegt für eine cc-pVDZ-Basis ungefähr bei 400 Basisfunktionen. Für diejenigen Oligomere, für die lokale Referenzrechnungen durchgeführt werden konnten, variiert der numerische Fehler der gesamten Korrelationsenergie zwischen 0.073 und 0.317  $mE_h$ . Für kleine Cluster ist der Absolutwert der Korrelationsenergie zu groß, während er für große Cluster zu klein ist. Dieser Effekt rührt von der Vernachlässigung der fernen Paare her, der zwangsläufig bei größeren Clustern mehr an Bedeutung gewinnen muß. Zusammenfassend kann festgestellt

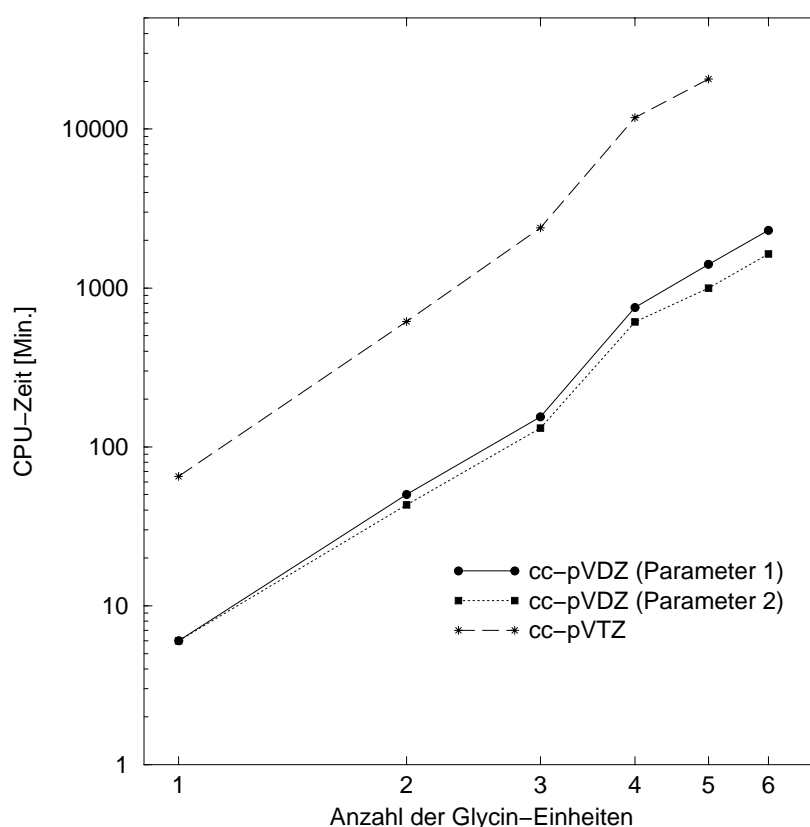


Abbildung 3.3: Rechenzeitbedarf für eine Folge von Glycin-Oligomeren. (Die Parametersätze beziehen sich auf die Schwellenwerte in Tabelle 3.4.)

werden, daß zwei Halbtransformationen zur Erzeugung der internen Austauschmatrizen trotz der formal ungünstigeren  $O(N^6)$ -Skalierung zwei Vorteile bieten. Zum einen erlauben sie die sehr effiziente Anwendung von *Prescreening*-Techniken, die die Anzahl arithmetischer Operationen drastisch reduzieren und zu einer  $O(N^3)$ -Skalierung führen. Zum anderen kann durch diese Methode der Plattenbedarf stark reduziert werden, da die Anzahl halbtransformierter Integrale weniger als 15% im Vergleich zu konventionellen Methoden beträgt. Die gegenwärtige Implementierung der Transformation erlaubt die Berechnung von Molekülen von bis zu 1000 Basisfunktionen auf herkömmlichen Workstations. Die Verwendung der Schwellenwerte erzeugt einen geringen Fehler von 0.01% der gesamten Korrelationsenergie relativ zu einer vollständigen LMP2-Rechnung. Für große Moleküle kann das an die Grenze der erforderlichen Genauigkeit stoßen, wie sie für die Bestimmung von Reaktionspfaden und Rotationsbarrieren verlangt wird. Betrachtet man z.B. ein Molekül mit einer Korrelationsenergie von  $-10E_h$ , so kann der Fehler  $-0.5$  kcal/mol überschreiten. Jedoch haben erste Tests (siehe unten) gezeigt, daß der größte Teil des Fehlers sich wieder heraushebt, sobald Relativenergien betrachtet werden, wie es in der Chemie üblich ist. Fehler in dieser Größenordnung werden auch durch die Näherungen anderer MP2-Methoden verursacht, wie z.B. in Friesners analytisch korrigierter pseudospektralen LMP2-Methode.<sup>195</sup> Für diese werden - bedingt durch die pseudospektrale Näherung - Fehler im Bereich von 0.2 kcal/mol berichtet. So wird für das Glycin-Monomer bei Verwendung einer 6-31G\*\*<sup>\*</sup>-Basis ein Fehler von 0.09 kcal/mol angegeben (in dieser Arbeit: 0.02 kcal/mol). Weigend und Häser<sup>227</sup> haben kürzlich eine systematische Studie über RI-MP2-Energien für einen großen Satz von Molekülen veröffentlicht. Für größere Moleküle, wie sie hier betrachtet wurden, erhalten sie Abweichungen im Bereich von 0.05% zur konventionellen MP2-Energie (Benzol: 0.01% bzw. 0.07 kcal/mol, Porphin: 0.07% bzw. 1.45 kcal/mol). Allerdings waren diese Autoren auch in der Lage zu zeigen, daß sich der Fehler nahezu vollständig heraushebt, wenn man Relativenergien betrachtet.

Der Aspekt der Fehlerkompensation soll kurz an einem Beispiel untersucht werden. Als Testsystem wurden die sechs Uracil-Tautomere gewählt, i.e. 2,4-Dioxouracil (**1**), 2-Hydroxy-4-oxouracil (**2**), 2-Oxo-4-hydroxyuracil (**3**), 2,4-Dihydroxyuracil (**4**),



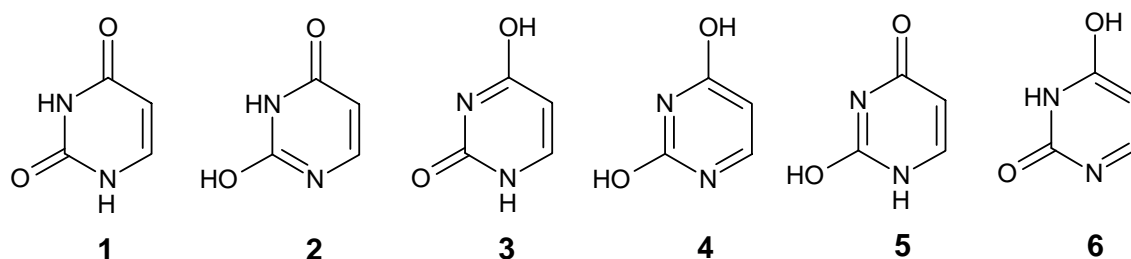


Abbildung 3.4: Strukturformeln der Uracil-Tautomere.

1*H*-2-Hydroxy-4-oxouracil (**5**) und 3*H*-2-Oxo-4-hydroxyuracil (**6**), deren Strukturen aus Abbildung 3.4 hervorgehen. Es ist erkennbar, daß sich diese Tautomere signifikant in ihrem  $\pi$ -System unterscheiden, das maßgeblichen Einfluß auf die Definition der Domänen hat. Die Orbitaldomänen erstrecken sich für diese Moleküle teilweise über 6 Atome. Zudem konnten Boughton und Pulay<sup>228</sup> zeigen, daß sich die Korrelationsenergie dieser Isomere bezüglich einer Einschränkung des virtuellen Raums sehr empfindlich verhält. Tabelle 3.5 zeigt die Relativenergien, die mit den Schwellenwerten  $T_d=6.0$  Å,  $T_1 = 9 \cdot 10^3$ ,  $T_2 = 0.005$  erzielt wurden. Diese Zahlen bestätigen, daß sich die oben diskutierten absoluten Fehler bei der Betrachtung von Relativenergien zum Teil herausheben – der größte relative Fehler beträgt hier 0.04 kcal/mol bei einem maximalen absoluten Fehler von 0.07 kcal/mol. Dieser Fehler liegt weit unter dem inhärenten Fehler der MP2-Methode und führt somit zu keiner Einschränkung des Verfahrens, bedingt durch die eingeführten Näherungen. Um die Eliminierung des numerischen Fehlers bei der Betrachtung von Relativenergien zu belegen, sind systematische Tests notwendig, die an dieser Stelle noch nicht durchgeführt wurden.

Tabelle 3.5: Relative LMP2/6-311G(d,p)-Korrelationsenergien [kcal/mol] der Uracil Tautomere **1** bis **6** mit und ohne Näherungen in der Integraltransformation.

Energie	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
$E_{LMP2}^{Ref,a}$	0.00	-2.24	-3.86	-4.57	-2.51	-3.96
$E_{LMP}^b$	0.00	-2.25	-3.86	-4.61	-2.52	-3.97

<sup>a</sup> Referenz-LMP2-Energien (ohne Näherungen). <sup>b</sup> Relative LMP2-Energien mit den Näherungen, die in dieser Arbeit beschrieben wurden.

Als die Arbeiten zu der vorgestellten Integraltransformation abgeschlossen wurden, gehörte das auf dieser Technik basierende LMP2-Verfahren mit zu den schnellsten überhaupt. Jedoch haben neueste Studien von Werner und Mitarbeitern<sup>229</sup> sowie von Ayala und Scuseria<sup>188</sup> gezeigt, daß die Skalierung sogar bis zur Linearität reduziert werden kann. Während Scuserias Ergebnisse sich auf eine LT-MP2-Methode beziehen, wurden die Ergebnisse von Werner mit einer LMP2-Methode erzielt, deren *Prescreening*-Techniken auf den hier vorgestellten basieren. Daher sollen kurz die charakteristischen Elemente aufgezeigt werden: Während die Idee von lediglich zwei Halbtransformationen zugunsten von vier Vierteltransformationen wieder verworfen wurde, wurde die Verwendung einer Testdichte, wie sie hier in das Kriterium  $T_1$  eingeht, beibehalten. Um allerdings eine solche Dichte, die zwangsläufig von zwei LMO-Indizes anhängig sein muß, auf eine Vierteltransformation anwenden zu können, muß die Abhängigkeit des zweiten Orbitals eliminiert werden. Das wird dadurch erreicht, daß für den einen Koeffizienten innerhalb der Testdichte der Maximalwert aller derjenigen LMOs  $j$  verwendet wird, die Paare mit dem LMO  $i$  bilden, für das der erste Transformationsschritt durchgeführt wird. Dadurch wird gleichzeitig auch Information über den zweiten Transformationsschritt mit in das Kriterium eingebracht, wie es auch in der hier vorgestellten Arbeit getan wurde. Ein wichtiger Aspekt ist dabei, daß die effektive Paarliste sehr kurz ist, wie es durch das Vernachlässigen ferner Paare und/oder die Modellierung von Paaren erreicht werden kann. Für weitere Einzelheiten sei auf Referenz [229] verwiesen.

### 3.3 Die näherungsweise Beschreibung von LMP2-Paarkorrelationsenergien

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits beschrieben, entfällt der Rechenaufwand für die lokale MP2-Methode überwiegend auf die Erzeugung der internen Austauschmatrizen  $\mathbf{K}^{ij}$ . Während in Kapitel 3.2 versucht wurde, die Rechenzeit für die Generierung dieser Matrizen so gering wie möglich zu halten bzw. die Skalierung der Methode so weit wie möglich zu reduzieren, beschäftigt sich dieses Kapitel vor allem mit der Modellierung der Paarkorrelationsenergien der fernen Paare und verfolgt somit das Ziel, die explizite Berechnung der internen Austauschmatrizen ferner Paare von vornherein zu vermeiden.<sup>R12</sup> Eine solche Modellierung hätte den Vorteil, daß der Fehler, der durch das Vernachlässigen der fernen Paare verursacht wird, reduziert werden kann und eventuell sogar noch mehr Paare von einer exakten Berechnung ausgeschlossen werden können. Die lokalisierten Orbitale sollten eine solche Modellierung ohne weitere Einschränkungen zulassen. Die Idee der Modellierung von Korrelationsenergien ist nicht neu. Vor mehr als 30 Jahren haben Hollister und Sinanoglu bereits eine empirische Analyse von Korrelationsenergien vorgestellt,<sup>230</sup> die davon ausgeht, daß jeder Bindungstyp einen konstanten Beitrag zur gesamten Korrelationsenergie liefert. 1984 präsentierten Kellö *et al.* eine Arbeit,<sup>231</sup> in der Møller-Plesset-Korrelationsenergien durch eine Inkrementenmethode bestimmt wurden. Die beiden Ansätze unterscheiden sich von der hier beschriebenen Methode vor allem darin, daß nicht die gesamte Korrelationsenergie modelliert werden soll, sondern nur der Beitrag der fernen Paare. Diese Paarkorrelationsenergien sind im wesentlichen Dispersionsbeiträge und sollten daher durch eine Gleichung beschrieben werden können, die der anisotropen Formulierung von Londons Gleichung für die Dispersionsenergie entspricht.<sup>232</sup> Insofern sind die Größen, die den Betrag der Wechselwirkung beschreiben, bekannt und können direkt oder indirekt für die Modellierung verwendet werden.

Zur Modellierung wurde ein Satz exakter LMP2-Paarkorrelationsenergien berechnet, den es zu reproduzieren galt. In einem ersten Versuch sollte eine empirische Beziehung gefunden werden, die - ausgehend von Londons Gleichung - diese exakten

Paarkorrelationsenergien möglichst genau wiedergibt, wobei die Anzahl empirischer Parameter möglichst gering gehalten werden sollte. Die Ergebnisse waren jedoch in keiner Hinsicht befriedigend, weshalb ein völlig anderer Weg eingeschlagen wurde. Neuronale Netzwerke, insbesondere das *Backpropagation*-Netzwerk von Le Cun und Rumelhart,<sup>233</sup> sind für chemische Fragestellungen, wie z.B. die Vorhersage von Oxidationsenergien,<sup>234</sup> Wärmekapazitäten,<sup>235</sup> und NMR-Verschiebungen<sup>R10</sup> usw. sehr erfolgreich eingesetzt worden. Im Zusammenhang mit der Entwicklung quantenmechanischer Methoden soll vor allem auch die Entwicklung eines Austausch-Korrelations-Funktional auf der Basis eines neuronalen Netzwerks von Handy und Mitarbeitern<sup>236</sup> erwähnt werden. Zupan und Gasteiger geben einen Überblick über den Einsatz von neuronalen Netzwerken in der Chemie.<sup>237</sup> Daher erschien es lohnenswert, auch Paarkorrelationsenergien mit Hilfe von neuronalen Netzwerken zu modellieren. Auf die detaillierte Darstellung der Theorie neuronaler Netzwerke soll an dieser Stelle verzichtet werden, da sie sich mittlerweile als Standardverfahren etabliert haben und es zahlreiche Lehrbücher zu diesem Thema gibt. Lediglich die eingeführten Modifikationen seien kurz erläutert. Es wurde ein *Backpropagation*-Netzwerk programmiert, in dem darauf verzichtet wurde, den Einfluß der Synapsen wie üblich durch einen modulierten Gradientenalgorithmus zu modifizieren. Statt dessen wurde die Regel von Hebb<sup>238</sup> verwendet:

$$\Delta J_{ij} = -\epsilon \sum_{\mu} Y_i(I^{\mu}) \sigma_j(I^{\mu}) \quad (30)$$

Hierin beschreibt  $J$  die Gewichtung der Synapsen,  $\epsilon$  ist der frei wählbare Lernfaktor, und  $Y$  ist die Funktion, die den Fehler in der Rückpropagation berücksichtigt.  $\sigma_j$  ist die durchschnittliche Aktivität des Neurons  $j$ , und  $I^{\mu}$  kennzeichnet den  $\mu$ ten Eingabeparameter. In den meisten Programmen ist diese Aktivität durch eine sigmoide Funktion gegeben, die einen Wert zwischen 0 und 1 erzeugt. Allerdings verbessert eine etwas modifizierte Form, die Werte zwischen -1 und 1 generiert,

$$\sigma_j = s(\beta, x) = \frac{2}{1 + \exp(-\beta x)} - 1 = \tanh\left(\frac{\beta x}{x}\right) \quad (31)$$

das Lernverhalten, wie von Li *et al.* bereits diskutiert.<sup>239</sup> Aus diesem Grund wurde in dem verwendeten Algorithmus ausschließlich dieser Funktionstyp verwendet.  $x$  ist dabei durch  $\sum_k J_{jk} \sigma_k$  gegeben. Alle Eingabeparameter des Netzwerks wurden normiert und um den Mittelwert reduziert. Zur Analyse der Bedeutung einzelner

Eingabeparameter wurde eine Größe

$$w_{i \in L1} = N \sum_{j \in L2} |J_{ij}| s_j \quad \text{mit} \quad s_j = \sum_{k \in L3} |J_{jk}| \sigma_k \quad (32)$$

definiert, in der  $L1$ ,  $L2$  und  $L3$  die einzelnen Ebenen des Netzwerks charakterisieren ( $L1$  ist die Eingabe-Ebene).  $N$  ist ein Normierungsfaktor, und  $J_{ij}$  sind die Gewich-tungen. Diese Beziehung wurde dazu verwendet, den Einfluß der Eingabegrößen zu bestimmen und dementsprechend wichtige Parameter von unwichtigen zu unter-scheiden. Alle anderen Programmteile entsprechen der üblichen Methodik und sind ausführlich in der Literatur beschrieben.<sup>238</sup>

Zu Beginn der Studie wurde ein Satz von 65 organischen Molekülen ausgewählt, für die unter Verwendung des 6-31G\*\*<sup>e</sup>-Basissatzes<sup>240</sup> alle lokalen MP2-Paarkorrelati-onsenergien bestimmt wurden.<sup>e</sup> Alle diese Moleküle wurden auf Hartree-Fock-Niveau optimiert, und anschließend wurden die LMP2-Paarkorrelationsenergien berechnet. Um zu gewährleisten, daß das neuronale Netzwerk nicht nur für Gleichgewichtsgeo-metrien verwendet werden kann, sondern auch für ausgelenkte Geometrien, wie sie innerhalb von Geometrieoptimierungen auftreten, wurden die Bindungslängen je-des Moleküls einmal um 10% verlängert und zum anderen um 10% verkürzt. Es ist erkennbar, daß dieser Satz, der zur Trainierung des Netzwerks erzeugt wurde (im folgenden als Trainingsatz bezeichnet), eine Vielzahl von funktionellen Gruppen und Strukturmotiven enthält, obwohl er nur aus den Elementen H, C, N und O aufge-baut ist. Betrachtet man Paarwechselwirkungen, deren Orbitale an maximal zwei

<sup>e</sup>Dieser Satz beinhaltet: Alanin, Ethanol, Dimethylether, Furan, Benzol, Methan, Formalde-hyd, N-Methyl-N'-acetyl-glycyl-amid, Pyridazin, Uracil, Kohlendioxid, Aziridin, Benzonitril, Ace-tonitril, Diazirin, Dioxin, 3,4-Dimethylencyclobuten, Glyoxal, Essigsäure, p-Chinon, Ozon, Am-moniumnitrat, Diazomethan, Formamid, Wasserstoffperoxid, Dicyan, Ammoniak, Pyridin, Pyra-zin, Oxiran, Oxalsäure, Methylamin, Hydrazin, Isoxazol, Oxazol, Ameisensäure (Dimer), Nitro-methan (Dimer), Cytosin, 1-Aminopyridin, 1,3-Cyclopentadienol, Harnstoff, Ethylcarbammat, Mal-einsäureanhydrid, Norbornadien, Quadricyclan, Cyclohexadien, 2,5-Dihydrofuran, Cyclopenten-oxid, Spiro-[2,4]-hepta-4,6-dien, Cycloheptatrien, Tetrahydropyranol, Propylenoxid, Epoxybutan, 1-Methylpyrrolidin, Piperazin, Morpholin, Triazin, Dimethylhydrazin, Cyclopropylamin, Trime-thylamin, *t*-Butylnitrat und Nitrosopyrrolidin. Außerdem enthielt dieser Satz das Ethan-, Ethen- und Wasser-Dimer sowie einen Ethan-Ethen-Komplex mit unterschiedlichen intermolekularen Abständen und Orientierungen.

Atomen zentriert sein sollen, so erhält man 78 unterschiedliche Wechselwirkungstypen, wie z.B. C-H/C-H, C-C/C-H, C-N/O etc. Die Orbitale wurden mit Hilfe des Verfahrens von Boys<sup>198</sup> lokalisiert. Die Beschränkung der Paardomänen auf 4 Atome ist natürlich nicht unproblematisch, da sich die Domänen, wie im vorhergehenden Kapitel diskutiert wurde, durchaus über mehr Atome erstrecken können. Das muß als eine Begründung für die beobachteten Abweichungen der modellierten von den exakten Paarkorrelationsenergien angesehen werden. Die Paarkorrelationsenergien können in Abhängigkeit von der Überlappung der beiden LMOs klassifiziert werden: Hier sind die intraorbitale Korrelation, die durch die Diagonalelemente der Orbitalpaare erfaßt wird, stark überlappende Paare (1-2-Wechselwirkungen), die zusammen den Großteil der gesamten Korrelationsenergie ausmachen, und schwach wechselwirkende Paare (1-3- und 1-4-Wechselwirkungen) zu unterscheiden, die eine relativ geringe Überlappung aufweisen. Der Anteil schwach wechselwirkender Paare an der Gesamtkorrelationsenergie beträgt in der Regel weniger als 1%. Im Rahmen der Modellierung sollen nur die schwach wechselwirkenden 1-4-Paare und die fernen Paare untersucht werden. 1-4-Paare sind solche Orbitalpaare, die mindestens durch zwei Bindungen voneinander getrennt sind. Als ferne Paare werden diejenigen bezeichnet, deren Orbitalzentren mindestens 5 Bohr voneinander getrennt sind und nicht vom Typ 1-4 sind. Der Abstand von 5 Bohr ist dabei willkürlich gewählt.

Eine Modellierung von LMP2-Paarkorrelationsenergien kann zwangsläufig nur durch Eigenschaften erfolgen, die die lokalisierten Orbitale selbst oder ihr Verhältnis zueinander beschreiben. Eine wertvolle Größe ist in diesem Zusammenhang das Quadrupol- bzw. das zweite Moment<sup>f</sup> eines LMOs. Durch Diagonalisierung

$$\mathbf{U}^{-1}\mathbf{M}\mathbf{U} = \omega \quad (33)$$

erhält man aus den Tensoren der zweiten Momente  $\mathbf{M}$  die Hauptachsen des entsprechenden LMOs.  $\mathbf{U}$  ist die unitäre Matrix der Richtungskomponenten und  $\omega$  die Länge der Achsen. Somit ergibt  $\mathbf{U}\omega$  die kartesischen Koordinaten der Hauptachsen des Tensors der zweiten Momente. Zur Vereinfachung der Nomenklatur sollen im

---

<sup>f</sup>Quadrupolmomente ergeben sich aus den zweiten Momenten durch Subtraktion der Spur:  
 $Q_{\alpha\beta} = 3/2M_{\alpha\beta} - 1/2M_{\sigma\sigma}\delta_{\alpha\beta}$

folgenden die längste Achse des Ellipsoids als Hauptachse und die anderen beiden in absteigender Reihenfolge als zweite und dritte Achse bezeichnet werden. Durch diese Achsen läßt sich näherungsweise die Form und Ausdehnung der LMOs in wenigen Zahlen erfassen. Zusammen mit anderen Eigenschaften der Orbitale bilden sie die Eingabeparameter für das neuronale Netzwerk, die prinzipiell in zwei Kategorien aufgespalten werden können: Die erste ist von Größen abhängig, die für jedes LMO einzeln berechnet werden müssen, und die zweite Kategorie ist durch Parameter charakterisiert, die von beiden LMOs abhängen. Insgesamt wurden dem neuronalen Netzwerk 27 Parameter übergeben. Dabei gehören zur ersten Kategorie:

1. Die kartesischen Koordinaten der Hauptachsen der zweiten Momente, gewichtet mit dem korrespondierenden Eigenwert.
2. Die kartesischen Koordinaten der zweiten Achsen der zweiten Momente, gewichtet mit dem korrespondierenden Eigenwert.
3. Der dritte Eigenwert der zweiten Momente.
4. Die Bindungslänge in einem Zwei-Zentren-LMO oder der Abstand zwischen dem Ladungszentrum eines einsamen Elektronenpaars und dem Atom, zu dem dieses Elektronenpaar gehört.
5. Das Verhältnis der Mulliken-Atomladungen für jedes LMO. Im Falle von einsamen Elektronenpaaren wurde dieser Parameter auf 1 gesetzt.
6. Die Diagonalelemente der Fock-Matrix der entsprechenden LMOs.
7. Die Kernladungen der Atome jedes LMOs. Für einsame Elektronenpaare wurde die zweite Ladung auf 0 gesetzt.

Die zweite Kategorie umfaßt deutlich weniger Parameter. Im Zusammenhang dieser Parameter wird der Begriff der Kernachsen benutzt, der die Achsen beschreibt, die durch die Koordinaten der beiden Atome eines LMOs laufen. Bei der Betrachtung von einsamen Elektronenpaaren ist es die Achse durch das Atom und den Ladungsschwerpunkt des Elektronenpaars. Die Parameter der zweiten Kategorie sind:

1. Der Abstand der Ladungszentren zwischen beiden LMOs.

2. Der Winkel zwischen den beiden Kernachsen.
3. Der Torsionswinkel, der durch die beiden Kernachsen und die Verbindungslinie zwischen den beiden Ladungsschwerpunkten definiert ist.

Diese Parameter verdeutlichen, daß dem neuronalen Netzwerk nicht nur geometrische Informationen über die LMOs zur Verfügung gestellt werden, sondern auch solche, die die Bindungspolarisation und Ladungsverteilung innerhalb der Orbitale beschreiben. Alle diese Größen können vergleichsweise einfach auf Hartree-Fock-Niveau berechnet werden und sind somit unmittelbar zugänglich. Um die Optimierung der Gewichtungen  $J_{ij}$  im Laufe des Lernprozesses zu beschleunigen, wurde zudem eine Standardorientierung für die LMOs eingeführt. Die x-Achse läuft durch die Ladungsschwerpunkte beider LMOs, und die y-Achse teilt den Winkel zwischen den beiden Hauptachsen der LMOs. Aufgrund der Normierung der Eingabeparameter brauchen die Einheiten der Eingabegrößen nicht betrachtet zu werden.

Es wurden mehrere Typen von neuronalen Netzwerken untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß ein Netzwerk mit den 27 Eingabeparametern, einer Zwischenebene von ebenfalls 27 Neuronen und natürlich einem Ausgabeneuron das beste Lernverhalten zeigte. Netzwerke mit mehreren Zwischenebenen brachten keine nennenswerte Verbesserung, ebenso wie Netzwerke mit weniger oder mehr Neuronen in der Zwischenebene. Aus dieser Struktur folgt, daß 756 Gewichtungen optimiert werden müssen, womit dieses Netzwerk zu den größten gehört, die bisher verwendet wurden. In allen in dieser Studie durchgeführten Optimierungen wurde der Lernfaktor  $\epsilon$  und die Krümmung der sigmoiden Funktion  $\beta$  während der Iterationen konstant gehalten. Die optimalen Parameter für das betrachtete Problem wurden durch eine systematische Suche im Bereich von 0.1 und 0.3 für  $\epsilon$  und im Bereich von 1 bis 3 für  $\beta$  erhalten. Hohe Werte für  $\epsilon$  und  $\beta$  ermöglichten zwar eine schnellere Optimierung innerhalb der ersten Iterationen, führten aber nicht zwangsläufig auch zu besseren Ergebnissen, sondern blieben häufig in lokalen Minima stecken oder bewirkten Oszillationen nahe der Konvergenz. Für beide Netzwerke (das für 1-4-Wechselwirkungen und das für ferne Paare) wurde ein optimaler Wert bei 0.25 für  $\epsilon$  gefunden. Dieser liegt deutlich über dem empfohlenen Wert von 0.1,<sup>238</sup> jedoch konnten keinerlei



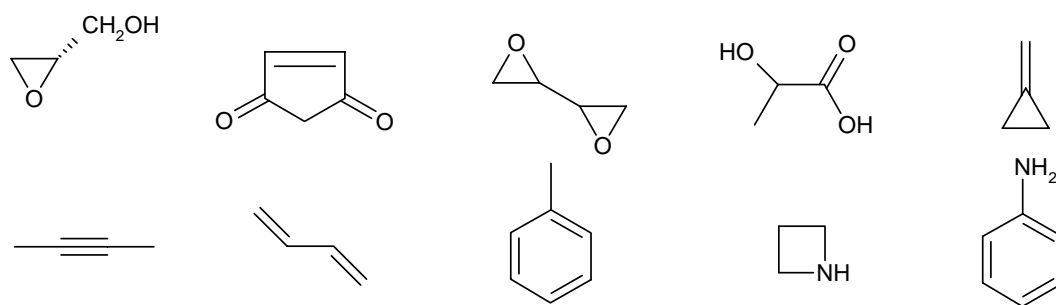


Abbildung 3.5: Moleküle des Testsatzes zur Überprüfung des neuronalen Netzwerks.

Nachteile festgestellt werden. Die Krümmung der sigmoiden Funktion wurde analog zu 1.5 und 2.75 bestimmt.

Während der Iterationen wurde nicht allein der mittlere absolute Fehler des Trainingsatzes bestimmt, der direkt zur Optimierung der Gewichtungen herangezogen wurde, sondern auch der eines Testsatzes, der völlig unabhängig vom Trainingsatz war. Die Moleküle des Testsatzes sind in Abbildung 3.5 gezeigt. Der Testsatz enthält Struktur motive, die nicht im Trainingsatz vorkommen, wie z.B. aromatische Aminoverbindungen (Anilin). Insofern ist dieser zweite Molekülsatz ein unmittelbarer Test für die Übertragbarkeit der Gewichtungen auf beliebige Moleküle. Üblicherweise wird der Lernprozeß eines neuronalen Netzwerks nach Konvergenz des Trainingsatzes gestoppt. Diese Vorgehensweise kam in der vorliegenden Studie aber nicht zur Anwendung. Statt dessen wurde das Netzwerk nach einer Anzahl von Iterationen gestoppt, wenn es eine maximale Übertragbarkeit der Parameter erreicht hatte, was gewöhnlich kurz vor der vollständigen Konvergenz des Trainingsatzes der Fall war. Das Abbruchkriterium ist dann erfüllt, wenn der mittlere absolute Fehler des *Testsatzes* ein Minimum bzw. der Korrelationskoeffizient ein Maximum erreicht hat. Wie Abbildung 3.6 für 1-4-Wechselwirkungen zeigt, weist ein Netzwerk, das vollständig für den Trainingsatz konvergiert ist, nicht automatisch auch die besten Parameter auf. Unglücklicherweise fallen das Maximum des Korrelationskoeffizienten und das Minimum der mittleren Abweichung für den Testsatz nicht genau zusammen. Allerdings sind die Kurven im Bereich des Maximums bzw. Minimums so flach, daß ein gewisser Spielraum zum Stoppen des Netzwerks

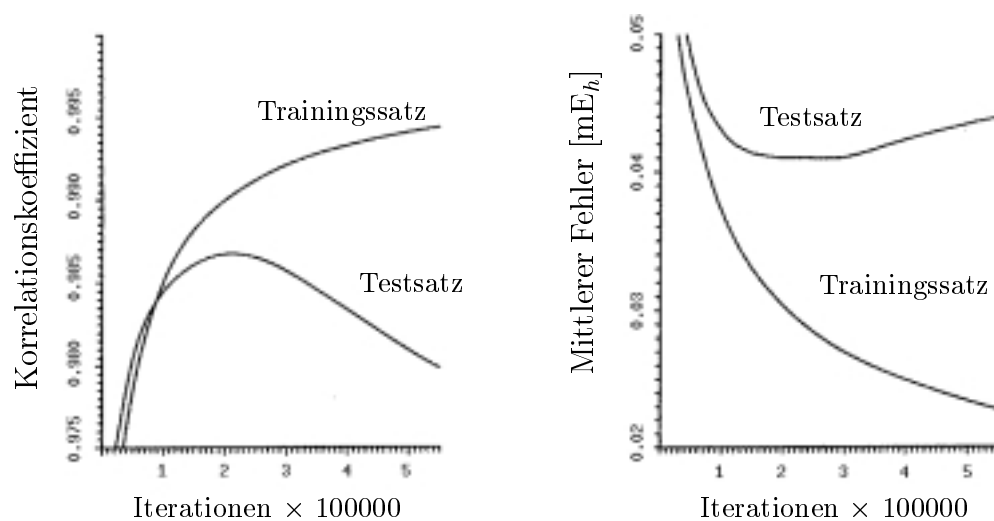
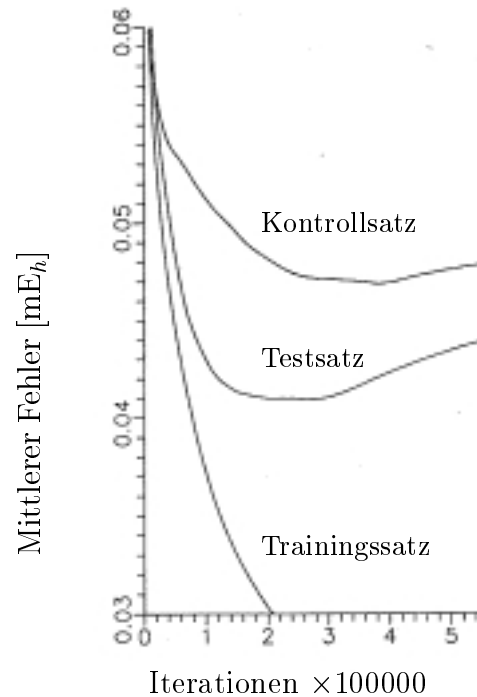


Abbildung 3.6: Abweichungen und Korrelationskoeffizienten des Test- und Trainingsatzes eines neuronalen Netzwerks in Abhängigkeit von der Anzahl der Iterationen.

zur Verfügung steht, ohne daß nennenswerte Einbußen bei der Genauigkeit die Folge sind. Die Vorgehensweise, das Netzwerk am Maximum der Übertragbarkeit der optimierten Gewichtungen anzuhalten (gekennzeichnet durch die statistischen Größen des Testsatzes), ist eine neue Vorgehensweise und wurde bislang in der Literatur nicht diskutiert. Diese Methode kann dahingehend kritisiert werden, daß das Netzwerk nunmehr nicht nur vom Trainingsatz anhängig ist, sondern auch vom Testsatz – was bedeutet, daß der Testsatz nicht mehr als objektiver Test für das Netzwerk dienen kann. Aus diesem Grund wurde ein dritter Satz Moleküle, der sogenannte Kontrollsatz, eingeführt. Er umfaßt in dieser Studie wiederum Moleküle, die weder im Trainings- noch im Testsatz enthalten sind: *ortho*-Toluidin, Pyrrol-2-carboxaldehyd, Pyrrol, Pyruvilsäure, Cyclopropancarbonsäure, Cyclopenten, Methylcrotonat,  $\alpha$ -Angelicalacton, 4-Methylpyrimidin, 3-Hydroxypyridin, 2-Furonitril, 2-Pyrrolidinon, Citraconsäureanhydrid und *trans*-Piperylen. Es sei angemerkt, daß für die Moleküle im Test- und Kontrollsatz jeweils drei verschiedene Geometrien verwendet wurden: zum einen die 6-31G(d,p)-Gleichgewichtsgeometrie und zum anderen die Geometrien, die durch Strecken oder Schrumpfen der Bindungslängen um jeweils 5% gewonnen werden. Im Gegensatz dazu wurden die Geometrien des Trainingsatzes um jeweils 10% verändert. Der verringerte Wert von 5% wurde gewählt, um die Interpolationsfähigkeit des Netzwerks zu testen. Zudem sind Änderungen

in dieser Größenordnung deutlich realistischer im Rahmen von Geometrieoptimierungen als 10%. Wie in Abbildung 3.7 gezeigt, ist das Minimum des mittleren Fehlers des Kontrollsatzes relativ zu dem des Testsatzes nur leicht verschoben. Diese

Abbildung 3.7: Der mittlere Fehler des Trainings-, Test- und Kontrollsatzes in Abhängigkeit von der Konvergenz des Netzwerks.



Verschiebung kann mit der Unvollständigkeit des Test- und Kontrollsatzes erklärt werden. In jeder Hinsicht sind diese Unterschiede jedoch sehr klein im Vergleich zu den Daten des Trainingssatzes, weshalb sie die oben beschriebene Vorgehensweise rechtfertigen. Es kann somit gefolgert werden, daß das Maximum der Vorhersagbarkeit für den Testsatz mit dem allgemeinen Maximum der Vorhersagbarkeit zusammenfällt. Tabelle 3.6 faßt die Ergebnisse zusammen, die auf diese Weise für die 1-4-Wechselwirkungen und die Wechselwirkungen der fernen Paare erzielt wurden. Die Tabelle enthält zudem Werte, die sich ergaben, wenn das Netzwerk konventionell gestoppt wurde, d.h. nach Erreichen von Konvergenz für den Trainingssatz.

Das Netzwerk wurde parallel trainiert, nicht sequentiell. Das Verhältnis der Eingabevektoren zur Anzahl der Gewichtungen liegt bei 7.2 und 5.3 und damit deutlich höher als das üblicherweise empfohlene Mindestverhältnis von 3.0. Eine Analyse des Netzwerks nach Gleichung 32 ergab, daß der wichtigste Einzelparameter der Abstand zwischen den beiden Ladungszentren der LMOs ist. Dieser Befund über-

Tabelle 3.6: Statistische Größen des Lernprozesses bei der Modellierung der Paar-korrelationsenergien ferner Paare und der 1-4-Wechselwirkungen.

	Ferne Paare			1-4-Wechselwirkungen		
	Train	Train	Test	Train	Train	Test
Datenpunkte	4044	4044	408	5414	5414	822
Iterationen $\times 10^3$	850	317	317	530	153	153
Lernfaktor $\epsilon$	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Krümmung von $\beta$	1.5	1.5	1.5	2.75	2.75	2.75
Korrelationskoeffizient	0.9944	0.9909	0.9421	0.9945	0.9884	0.9862
Mittlere Abweichung ( $mE_h$ )	0.0032	0.0041	0.0117	0.0226	0.0328	0.0413
Maximale Abweichung ( $mE_h$ )	0.0565	0.0603	0.0569	0.2519	0.3221	0.2017
Vgl. Abbildung	3.9	3.10	3.8	3.13	3.14	3.12

rascht nicht, da der Abstand mit der sechsten Potenz in die Gleichung nach London eingeht. Überraschender ist das Ergebnis, daß das Ladungsverhältnis innerhalb der LMOs an zweiter Stelle steht. Dies demonstriert die Bedeutung der Ladungspolarisation in den Orbitalen, die nicht durch die Hauptachsen der Ellipsoide berücksichtigt ist. Die 14 Eingabeparameter, die die Hauptachsen der Orbitale beschreiben, sind einzeln betrachtet von untergeordneter Bedeutung, zusammen gesehen stellen sie aber die meisten Informationen zur Verfügung. Die folgenden Abbildungen 3.8 bis 3.10 zeigen Korrelationsdiagramme für die fernen Paare. Die generelle Vorhersagbarkeit des Netzwerks für ferne Paare ist gut, aber der Korrelationskoeffizient für den Testsatz liegt deutlich unter dem des Trainingssatzes. Demzufolge ist auch die mittlere Abweichung größer. Zur Erklärung dieser Diskrepanz kann zum einen die Unvollständigkeit des Trainingssatzes herangezogen werden, zum anderen ist die Beschreibung der LMOs durch die ausgewählten Eingabeparameter immer noch unzureichend. Analysiert man die Fehler der einzelnen Orbitalpaare, so erkennt man, daß die größten Abweichungen bei Paaren mit einsamen Elektronenpaaren auftreten. Insbesondere scheinen die einsamen Elektronenpaare an Sauerstoffatomen nicht

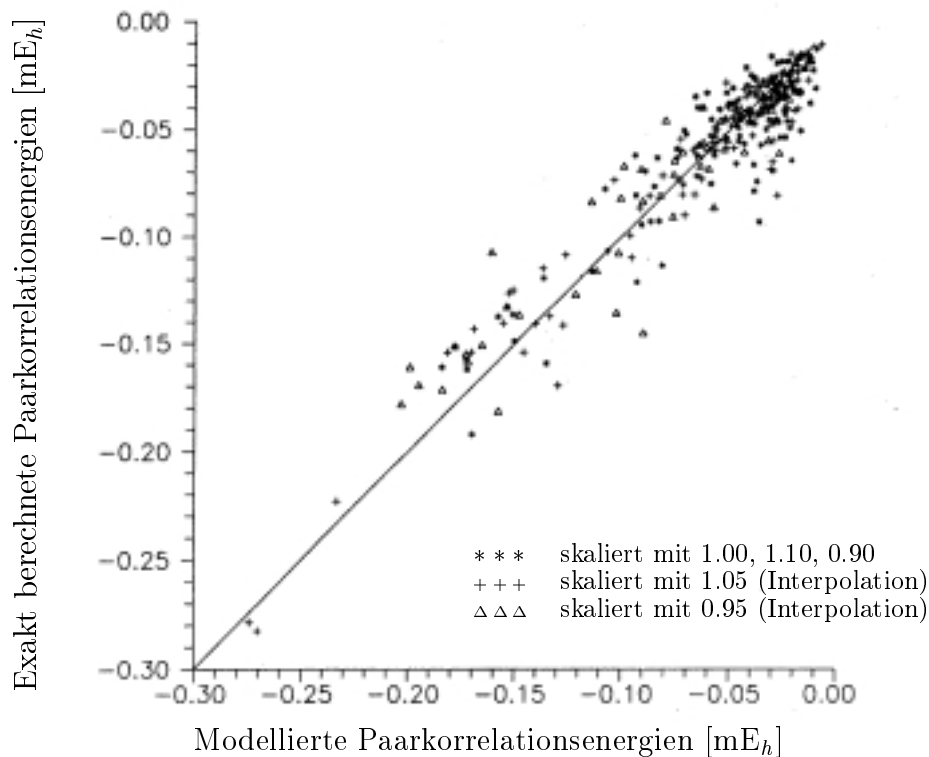


Abbildung 3.8: Diagramm der Paarkorrelationsenergien der fernen Paare des Testsatzes.

sehr gut beschrieben zu werden, obwohl die mittlere Abweichung für diese Paare bei  $0.012 \text{ mE}_h$  liegt. Wie man anhand von Abbildung 3.8 erkennen kann, eignet sich das Netzwerk sehr gut zur Interpolation. Alle drei Datentypen, d.h. die Paarwechselwirkungen, die zu den Gleichgewichtsgeometrien gehören, und diejenigen, die zu den um 5% gestreckten oder gestauchten Geometrien gehören, liegen im gleichen Fehlerbereich. Somit darf man erwarten, daß sich keinerlei zusätzliche Probleme durch unvollständig optimierte Strukturen ergeben. Ein Vergleich der Abbildungen 3.9 und 3.10 zeigt, daß, wie oben bereits erläutert, das Netzwerk zum Zeitpunkt der größten Vorhersagbarkeit bezüglich des Trainingssatzes noch nicht vollständig konvergiert ist. Jedoch ist ebenfalls erkennbar (vgl. Tabelle 3.6), daß sich die mittlere Abweichung und die Korrelationskoeffizienten innerhalb der letzten 500000 Iterationen nur sehr geringfügig ändern (in beiden Fällen erst in der dritten Nachkommastelle). Es ist außerdem interessant, daß der maximale Fehler des Testsatzes den des Trainingssatzes nicht übersteigt. Dies ist insofern von Be-

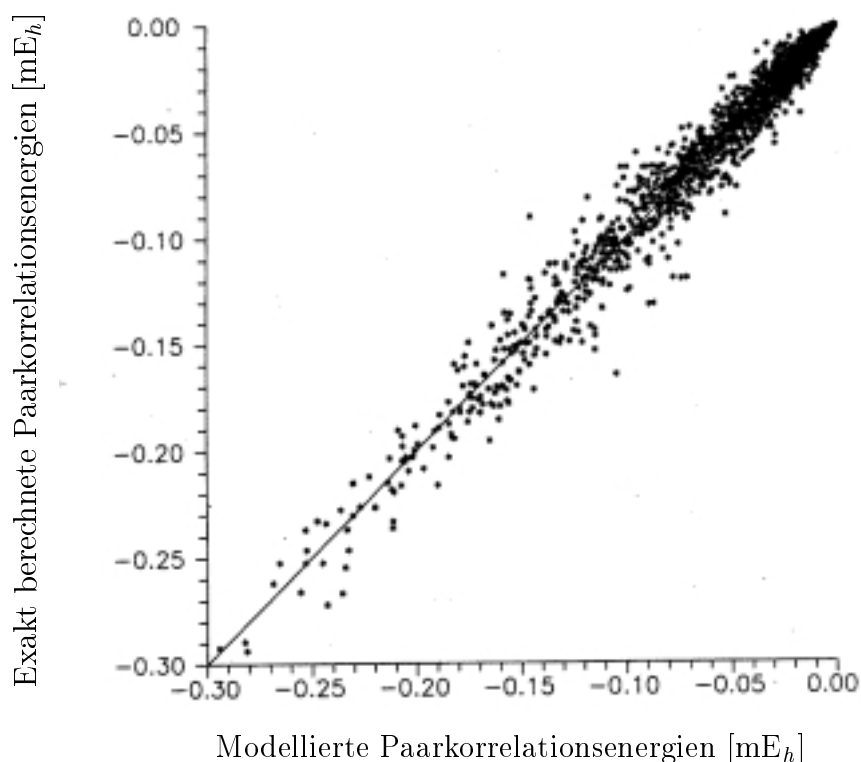


Abbildung 3.9: Diagramm der Korrelationsenergien ferner Paare des Trainingsatzes bei maximaler Vorhersagbarkeit des Netzwerks.

deutung, da somit bislang kein Datensatz gefunden wurde, den das Netzwerk nicht handhaben konnte. Diese Überlegungen führten dazu, auch das Extrapolationsverhalten des Netzwerks zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurden die Moleküle des Testsatzes um 20% gestreckt und um 15% gestaucht. Beide Skalierungsfaktoren führten zu Bindungslängen, die außerhalb der Bindungslängen des Trainingsatzes lagen. Wie sinnvoll eine solche drastische Skalierung ist, ist natürlich eine ganz andere Fragestellung, zumal zur Beschreibung solch extrem verzerrter Orbitale andere Korrelationsmethoden als *Restricted*-MP2 verwendet werden müßten. Das Ergebnis dieses Tests ist in Abbildung 3.11 (Seite 116) dargestellt. Es wird deutlich, daß das Netzwerk für Paarkorrelationsenergien mit Absolutbeträgen oberhalb von 0.05  $mE_h$  versagt. Außerdem ist die Vorhersage für die um lediglich 15% gestauchten Strukturen (+) besser als für die um 20% gestreckten ( $\Delta$ ), was an sich auch zu erwarten war. Während also um 10% gestreckte oder gestauchte Bindungslängen zu keinerlei Problemen führen, muß aufgrund des mangelnden Extrapolationsverhaltens

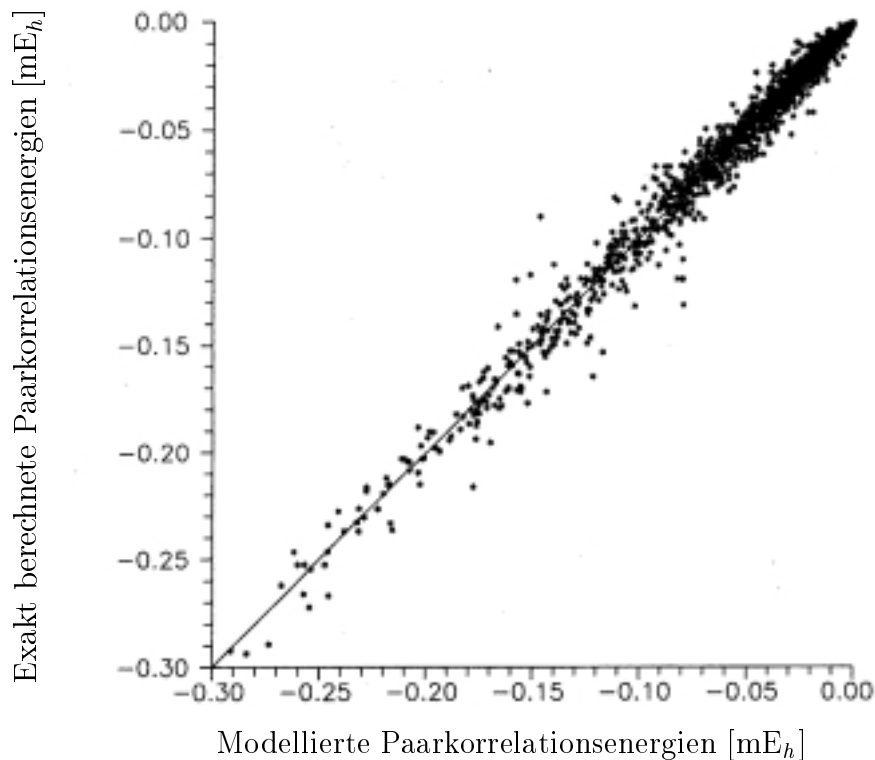


Abbildung 3.10: Diagramm der Korrelationsenergien ferner Paare des Trainingsatzes nach vollständiger Konvergenz des Netzwerks.

des Netzwerks bei drastischeren Bindungsänderungen mit unkontrollierbaren Fehlern gerechnet werden. Das begrenzt die Anwendbarkeit eines neuronalen Netzwerks zur Simulation von Paarkorrelationsenergien vorerst auf die Geometrieoptimierung von Gleichgewichtsstrukturen, wohingegen Übergangszustände sicherlich nicht zuverlässig beschrieben werden können. In Analogie zu den Diagrammen für ferne Paare zeigen die Graphiken 3.12 bis 3.14 (Seiten 117 bis 120) die entsprechenden Korrelationsdiagramme der 1-4-Wechselwirkungen. Erwartungsgemäß ist der Bereich der Absolutenergien für die 1-4-Wechselwirkungen deutlich größer als für die fernen Paare (nahezu um den Faktor 7). Insofern liegt es nahe, daß die absoluten Fehler für dieses Netzwerk über denen für ferne Paare liegen. Jedoch sind der Korrelationskoeffizient und das Verhältnis der mittleren Abweichung zur maximalen Abweichung für diesen Paartyp signifikant besser als für die fernen Paare. Der Korrelationskoeffizient für den Testsatz beträgt 0.986. Dieses bessere Verhalten kann zum einen durch einen vollständigeren Trainingsatz (30% mehr Datenpunkte) und zum

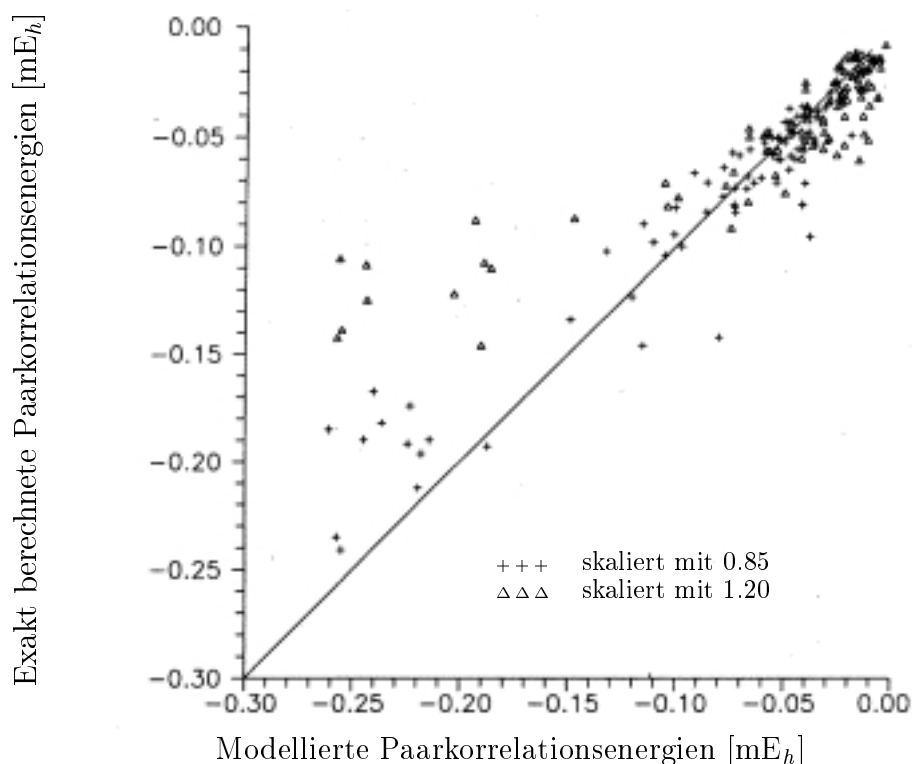


Abbildung 3.11: Diagramm der Korrelationsenergien ferner Paare als Test zum Extrapolationsverhalten des Netzwerks.

anderen dadurch erklärt werden, daß die 1-4-Wechselwirkungen strenger definiert sind als die fernen Paare. Während die 1-4-Wechselwirkungen im Abstandskriterium nach unten und oben hin begrenzt sind, besteht bei den fernen Paaren nur eine Beschränkung nach unten hin. Der 1-4-Trainingsatz zeigt wie der Trainingsatz für ferne Paare die Probleme in der Handhabung von Orbitalpaaren mit einsamen Elektronenpaaren (i.e. Größe der Fehler). Unerwarteterweise ergibt eine detaillierte Untersuchung der Paarenergien auch, daß C-C/C-C- und C-C/C-H-Paare des Testsatzes vergleichsweise große Abweichungen aufweisen. Die einzige Erklärung dafür kann darin gesehen werden, daß sich die LMOs, die an den beiden Kohlenstoffatomen lokalisiert sind, nicht allein über diese beiden Atome erstrecken, sondern z.B. innerhalb eines aromatischen Ringsystems delokalisiert sind. Dadurch werden signifikante Beiträge dieser LMOs vernachlässigt, die zu den beobachteten Abweichungen führen. Insgesamt betrachtet ist die Vorhersage von 1-4-Paarkorrelationsenergien jedoch sehr gut und auch besser als die für ferne Paare.



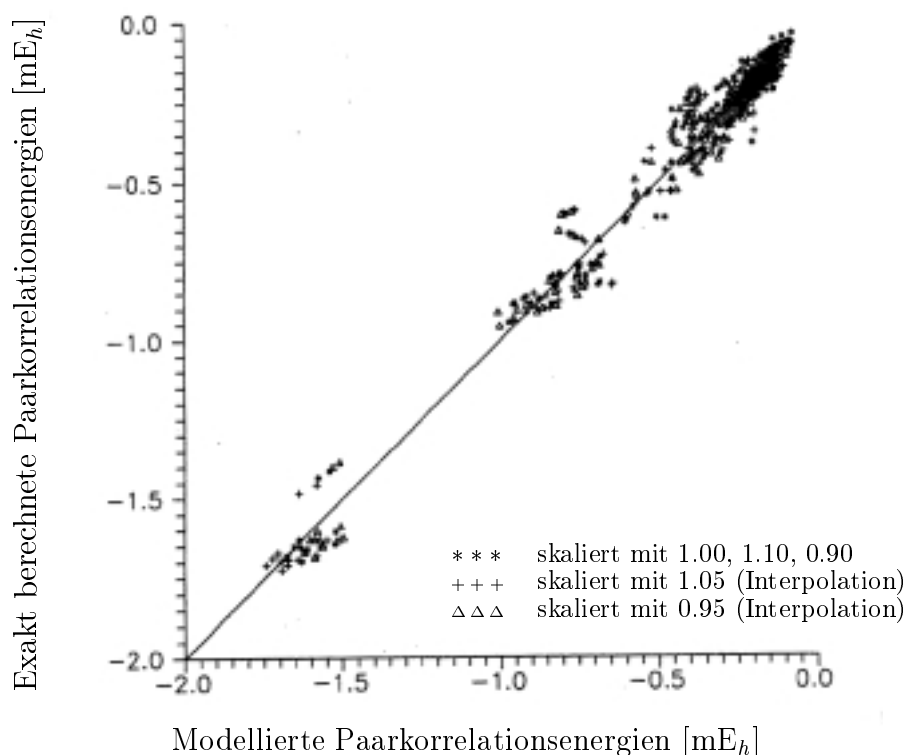


Abbildung 3.12: Diagramm der 1-4-Paarkorrelationsenergien des Testsatzes.

In einem letzten Test, der auch die Anwendung des Netzwerks auf realistische Systeme demonstrieren soll, wurden die Paarkorrelationsenergien für 1-4-Wechselwirkungen und ferne Paare für die einzelnen Moleküle des Testsatzes aufsummiert. Ein Vergleich der exakten Energien mit den Abschätzungen des Netzwerks gibt dann den absoluten Fehler an, den man für ein betrachtetes Molekül erhält. Die Ergebnisse dieses Tests gehen aus Tabelle 3.7 hervor. Die Moleküle in dieser Tabelle sind der Größe nach geordnet, weshalb der Gesamtbetrag der Paarkorrelationsenergien systematisch ansteigt. Für die meisten hier betrachteten Systeme liegt der Fehler unabhängig von der Größe des Moleküls zwischen  $-0.5$  und  $0.5 mE_h$ . Der überraschend niedrige Wert für Azetidin muß als zufällig betrachtet werden. Die Tabelle bestätigt wiederum den Befund, daß die interpolierten Strukturen mit gleicher Genauigkeit beschrieben werden wie die Gleichgewichtsstrukturen. Der Aspekt der zu beobachtenden Fehlerkompensation - die modellierten Paarkorrelationsenergien liegen ober- und unterhalb der exakten Werte - ist sicherlich einer der Hauptkritikpunkte des

Tabelle 3.7: Summe der exakten und der mit dem neuronalen Netzwerk genäherten LMP2-Paarkorrelationsenergien für ferne Paare und 1-4-Wechselwirkungen einiger Moleküle des Testsatzes. (Energien und absolute Fehler in mE<sub>h</sub>.)

Molekül	GG-Struktur <sup>a</sup>			Skaliert mit 1.05			Skaliert mit 0.95		
	LMP2	NN <sup>b</sup>	Fehler	LMP2	NN <sup>b</sup>	Fehler	LMP2	NN <sup>b</sup>	Fehler
1,2-Dimethylacetylen	-1.485	-1.158	-0.327	-1.409	-1.094	0.315	-1.615	-1.219	0.396
Oxiranyl-methanol	-2.305	-2.306	-0.001	-2.093	-2.169	-0.076	-1.757	-1.653	0.104
Methylencyclopropan	-2.350	-1.971	0.379	-2.210	-1.780	0.430	-2.537	-2.203	0.334
<i>trans</i> -Butadien	-4.574	-4.120	0.454	-4.286	-4.500	-0.214	-4.929	-4.462	0.467
2-Hydroxy-propionsäure	-5.158	-5.649	-0.491	-4.149	-4.570	-0.421	-6.089	-6.283	-0.194
2,2'-Bioxiranyl	-6.775	-7.125	-0.350	-5.682	-5.665	-0.017	-6.924	-7.407	-0.483
Milchsäure	-14.472	-14.410	0.062	-13.535	-13.535	0.000	-16.073	-16.036	0.037
Cyclopent-4-en-1,3-dion	-15.751	-15.948	-0.197	-14.709	-14.869	0.160	-17.090	-16.908	0.182
Toluol	-27.186	-27.665	-0.479	-26.792	-27.330	-0.538	-27.948	-28.199	-0.251
Anilin	-27.986	-28.289	-0.303	-27.465	-27.816	0.351	-26.022	-27.232	-1.210

<sup>a</sup> Gleichgewichtsstruktur. <sup>b</sup> Neuronales Netzwerk.

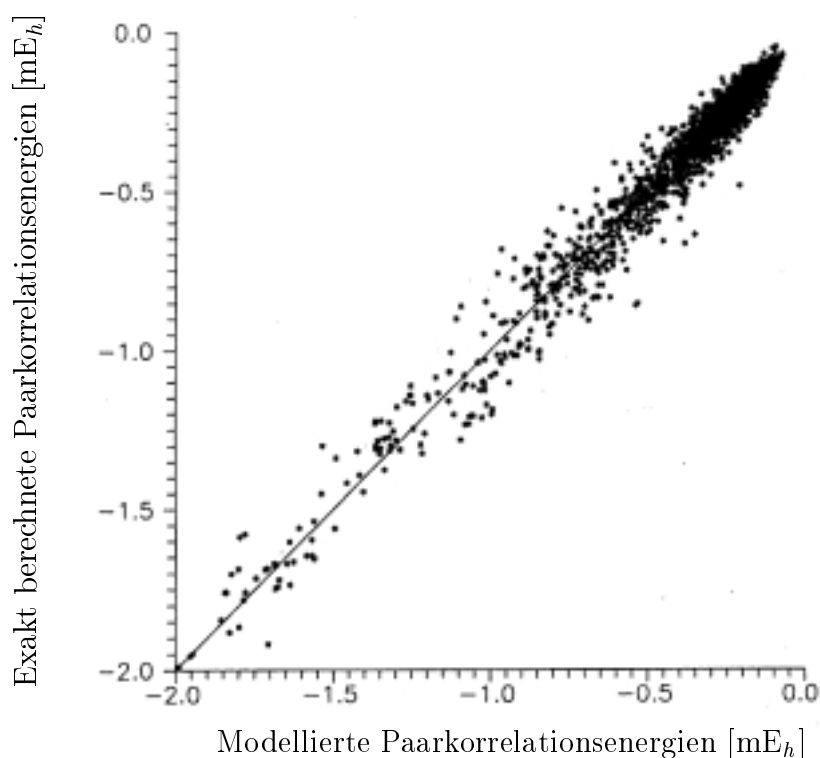


Abbildung 3.13: Diagramm der 1-4-Paarkorrelationsenergien des Trainingssatzes bei maximaler Vorhersagbarkeit des Netzwerks.

verwendeten Ansatzes. Jedoch bewirkt diese Kompensation, daß auch in großen Molekülen der Gesamtfehler sehr niedrig bleibt. Das begründet auch, warum der Fehler in Tabelle 3.7 nicht mit der Größe des Moleküls wächst. Das einzige kritische Ergebnis wurde für Anilin mit einer Skalierung von 0.95 gefunden. Ein Fehler von 1.2 mE<sub>h</sub> ist ungewöhnlich hoch und kann nur dadurch erklärt werden, daß die Fehlerkompensation, die zu den relativ guten Abschätzungen durch das neuronale Netzwerk führt, in diesem Falle unvollständig ist. Eine solche Kompensation ist zwar ein positiver Begleiteffekt, wie er in vielen Näherungen zum Tragen kommt (z.B. Koopmans Theorem), hat aber auch den Nachteil, daß eine Restunsicherheit bleibt und diese Kompensation in kritischen Fällen nicht stattfindet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß eine Modellierung von Paarkorrelationsenergien mit Hilfe von neuronalen Netzwerken prinzipiell möglich ist und so die Erzeugung interner Austauschmatrizen in MO-Basis umgangen werden kann.

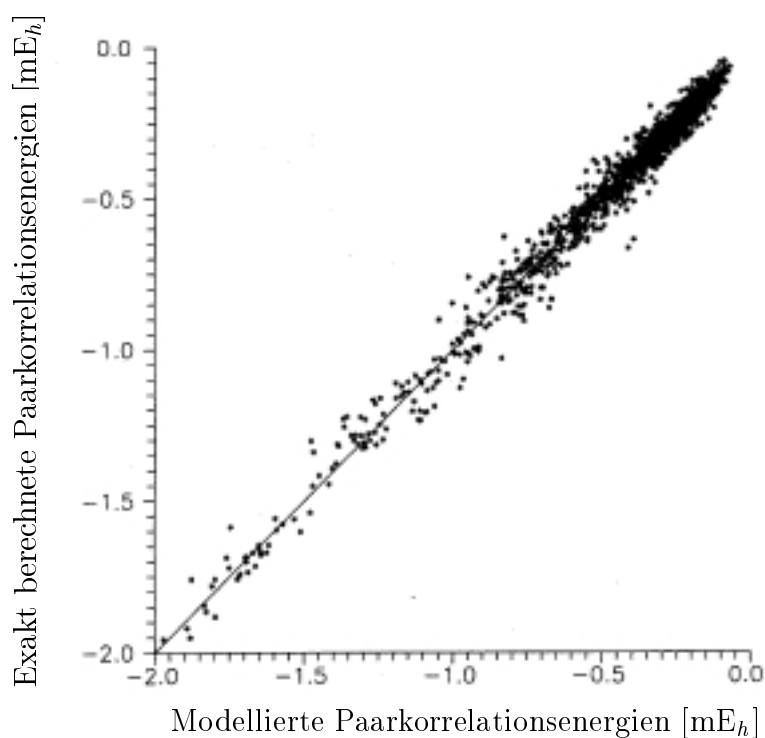


Abbildung 3.14: Diagramm der 1-4-Paarkorrelationsenergien des Trainingsatzes nach vollständiger Konvergenz des Netzwerks.

Ein Fehler von  $0.5 \text{ mE}_h$  ist für viele Anwendungen akzeptabel, vor allem dann, wenn man die Wahl hat, den Beitrag ferner Orbitalpaare zu vernachlässigen oder durch dieses einfache Modell anzunähern. Außerdem besteht ebenso wie im vorherigen Abschnitt die Möglichkeit, daß sich bei der Betrachtung von Relativenergien sehr ähnlicher Strukturen die Fehler wieder herausheben. Für die Berechnung von Gradienten und Schwingungsfrequenzen sollten die absoluten Fehler jedoch noch reduziert werden. In jedem Fall hat diese Untersuchung gezeigt, daß es generell möglich ist, Paarkorrelationsenergien zu modellieren, unabhängig davon, welcher Ansatz gewählt wird.

### 3.4 Die Genauigkeit LMP2-berechneter Geometrieparameter und harmonischer Schwingungsfrequenzen

Wie in den vorausgegangenen Kapiteln ausgeführt, ermöglicht das lokale Korrelationskonzept von Pulay<sup>164,186,241</sup> eine signifikante Rechenzeit- und Plattenplatzersparnis bei einem gleichzeitigen Verlust von ungefähr ein bis zwei Prozent der Korrelationsenergie. Es stellt sich zwangsläufig die Frage, inwieweit die lokalen Näherungen Einfluß auf Geometrieparameter haben und sich dieser Einfluß in den harmonischen Schwingungsfrequenzen fortpflanzt. Deshalb befaßt sich dieses Kapitel mit den Differenzen von Geometrieparametern und Frequenzen zwischen der MP2- und LMP2-Methode. Alle hier vorgestellten Rechnungen wurden mit Pipek-Mezey-lokalisierten Orbitalen<sup>199</sup> erzielt, da die Gleichungen der analytischen Gradienten<sup>R17</sup> direkt von der Lokalisierungsmethode abhängig sind und bislang nur für die Pipek-Mezey-Lokalisierung implementiert wurden. Diese Abhängigkeit hat ihren Ursprung in der unitären Transformationsmatrix  $\mathbf{W}$ , die die kanonischen Orbitale  $\mathbf{C}$  nach

$$\mathbf{L} = \mathbf{C}\mathbf{W} \quad \text{mit} \quad \mathbf{W}^\dagger \mathbf{W} = \mathbf{1} \quad (34)$$

in die lokalisierten MOs  $\mathbf{L}$  überführt und nicht allein von der Lokalisierungsmethode sondern auch von den Geometrieparametern abhängig ist (vgl. Kapitel 3.5.2). Somit müssen die resultierenden CPL-Gleichungen (*Coupled Perturbed Localization*) für jede Lokalisierungsmethode explizit formuliert werden.

Um innerhalb der Optimierungszyklen glatte Potentialflächen zu erhalten, wurden die Orbitaldomänen zu Beginn der Optimierung eingefroren und während der Optimierung nicht verändert. Diese Vorgehensweise führt normalerweise nicht zu Komplikationen. Lediglich bei sehr flachen Hyperflächen, die extreme Geometrieänderungen bewirken, ist eine Nachoptimierung notwendig. Das ist verständlich, weil sich die Orbitaldomänen auf die Anfangsgeometrie beziehen und bei großen Geometrieänderungen dann eventuell nicht mehr zur optimierten Struktur passen. Am Anfang der Nachoptimierung werden die Domänen neu bestimmt und entsprechen dann der nahezu vollständig optimierten Struktur. Bei den hier durchgeführten Strukturoptimierungen mußte diese Vorgehensweise z.B. für Acetamid durchgeführt werden, da die Methylgruppe relativ stark rotiert wurde. Normalerweise werden

nicht mehr als 2 oder 3 Schritte innerhalb der Nachoptimierung benötigt. Auch molekulare Symmetrien wurden bei der Optimierung der Moleküle nicht berücksichtigt, weil die Lokalisierung in der Regel die Symmetrie der einzelnen Orbitale erniedrigt.

Probleme bei der numerischen Frequenzberechnung traten im Rahmen der lokalen Methodik nur für hochsymmetrische Moleküle (wie z.B. Benzol) auf. Die besetzten  $\pi$ -Orbitale im Benzol sind bezüglich ihrer Lage nicht eindeutig definiert (d.h. einige Rotationen zwischen den besetzten  $\pi$ -Orbitalen sind innerhalb des Lokalisierungsprozesses redundant). Bereits sehr kleine Störungen (Auslenkungen einzelner Atome) können die Redundanz aufheben. Das hat zur Folge, daß unterschiedliche Störungen zu unterschiedlichen Orbitalen führen. Prinzipiell ist kein Einfluß auf die Ergebnisse zu erwarten. Da die Domänen der LMOs jedoch festgehalten wurden, können sich das LMO und die zu ihm gehörige Domäne räumlich voneinander trennen. Diese Beschreibung ergibt dann aber keinen Sinn. Das Problem kann dadurch behoben werden, daß die Orbitaldomänen für die  $\pi$ -Orbitale über das ganze  $\pi$ -System ausgedehnt werden. Allerdings führen bereits sehr kleine Störungen des  $\pi$ -Systems durch Substituenten dazu, daß dieses Phänomen beseitigt wird. So konnte beispielsweise das IR-Spektrum des Anilins ohne eine besondere Handhabung des  $\pi$ -Systems berechnet werden.

Ein weiteres Problem trat bei der Berechnung kleiner Moleküle auf und betrifft die Eliminierung redundanter Funktionen aus den Paardomänen. Für vollständige Paardomänen (die dem gesamten Satz projizierter Basisfunktionen entsprechen) enthält die Überlappungsmatrix der projizierten Funktionen genauso viele Nulleigenwerte, wie es besetzte Orbitale gibt. In diesem Fall ist es unerheblich, welche Funktionen eliminiert werden, vorausgesetzt, sie haben die richtige Symmetrie. Im allgemeinen Fall, wenn die Domänen nicht den gesamten virtuellen Raum aufspannen, enthält die Überlappungsmatrix jedoch nicht eine definierte Anzahl von Nulleigenwerten, sondern lediglich einige sehr kleine. In diesem Fall ist es nun von größter Bedeutung, welche Funktionen eliminiert werden. Hampel und Werner<sup>224</sup> empfehlen, für jeden kleinen Eigenwert der Überlappungsmatrix der *normierten* projizierten Funktionen eine Funktion zu eliminieren, wobei die Reihenfolge durch die Norm der

projizierten Funktionen definiert wird. Das heißt, die Funktion mit der kleinsten Norm wird zuerst eliminiert; anschließend wird der Vorgang in aufsteigender Reihenfolge solange fortgesetzt, bis ein definierter Schwellenwert überschritten wird. Diese Vorgehensweise liefert bei großen Molekülen zuverlässige Ergebnisse, kann aber in kleinen Systemen zu numerischen Problemen führen, vor allem dann, wenn allgemein kontrahierte Basissätze verwendet werden. In diesem Fall können die projizierten 1s-Funktionen extrem kleine Normen haben, was nach der Renormierung dann große Fehler ergibt. Eine zuverlässigere Methode besteht darin, die Eigenwerte der Überlappungsmatrix der nicht normierten projizierten Funktionen zu verwenden und dann diejenigen Funktionen zu eliminieren, die die größten Koeffizienten in den Eigenvektoren aufweisen. Da die Eigenwerte der nicht normierten Funktionen deutlich kleiner sind, führt diese Vorgehensweise dazu, daß mehr projizierte Funktionen eliminiert werden und somit die Energie leicht ansteigt. Jedoch ist dieser Nachteil geringfügig und wird durch die bessere numerische Stabilität wieder ausgeglichen. Die Verwendung eines Schwellenwertes von  $10^{-6}$  eliminiert in der Regel automatisch alle projizierten Funktionen, die primär zu den Kernorbitalen beitragen. Um zudem die Rotationsinvarianz nicht zu gefährden, erschien es sinnvoller, vollständige Schalen ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) als einzelne Funktionen zu eliminieren. Diese Vorgehensweise kann jedoch nicht verallgemeinert werden, sondern muß von Fall zu Fall entschieden werden.

Die nachstehende Tabelle 3.8 zeigt einen Satz kleiner drei- und vieratomiger Moleküle, die Elemente der ersten beiden Reihen des Periodensystems enthalten. Die Basissatzabhängigkeit der Geometrieparameter wurde für diese Moleküle mit Hilfe der aufsteigenden Serie der allgemein kontrahierten Basissätze von Dunning *et al.*<sup>226</sup> sowie einem segmentiert kontrahierten Basissatz von Pople<sup>222</sup> untersucht. Wie man auf den ersten Blick erkennt, ist die Übereinstimmung zwischen den MP2- und den LMP2-Ergebnissen hervorragend. Die Bindungslängen unterscheiden sich maximal um  $0.001 \text{ \AA}$  und die Winkel um nicht mehr als  $0.2^\circ$ . Zudem sind die Abweichungen für diese Moleküle offensichtlich unabhängig vom Basissatz. Man ist geneigt zu argumentieren, daß die lokalen Näherungen auf diese Moleküle aufgrund ihrer Größe ohnehin keinen Einfluß haben. Das ist jedoch nicht richtig, da z.B. die Domäne für die einsamen Elektronenpaare an Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatomen

lediglich durch die projizierten Funktionen beschrieben wird, die zu diesem Atom gehören und nicht zu den Nachbaratomen. Weiterhin wird der Korrelationsraum von  $\sigma$ -Bindungen lediglich durch die Funktionen von zwei Atomen beschrieben und nicht von allen drei.

Im Gegensatz zu den kleinen Molekülen in Tabelle 3.8 sind größere Moleküle offensichtlich etwas stärker basissatzempfindlich, und dementsprechend fallen auch die Unterschiede zwischen den MP2- und LMP2-Parametern etwas ausgeprägter aus. Die folgenden zwei Tabellen (3.9 und 3.10) zeigen einen Vergleich der Strukturparameter für Ethanol und Glycin. Beide Moleküle wurden mit einer cc-pVDZ-Basis berechnet. Da nun bekanntermaßen die lokalen Näherungen einen großen Anteil

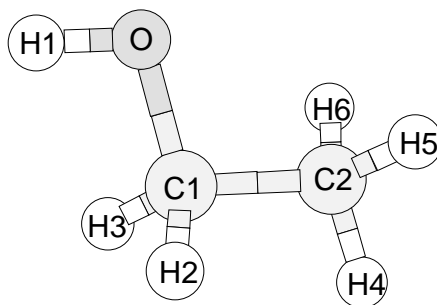
Tabelle 3.8: Geometrieparameter eines Testsatzes kleiner Moleküle in Abhängigkeit vom Basissatz. Experimentelle Daten sind den Arbeiten [154, 242–245] entnommen. (Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel in Grad.)

Molekül	Koord.	6-31G**		cc-pVDZ		cc-pVTZ		cc-pVQZ		Exp.
		MP2	LMP2	MP2	LMP2	MP2	LMP2	MP2	LMP2	
H <sub>2</sub> O	O-H	0.962	0.962	0.965	0.965	0.959	0.960	0.958	0.958	0.958
	H-O-H	104.0	103.9	101.9	101.8	103.5	103.4	104.0	104.0	104.5
H <sub>2</sub> S	S-H	1.330	1.330	1.347	1.349	1.335	1.336	1.334	1.334	1.336
	H-S-H	92.9	92.9	92.4	92.6	92.2	92.3	92.2	92.3	92.1
NH <sub>3</sub>	N-H	1.013	1.013	1.023	1.024	1.011	1.012	1.010	1.010	1.012
	H-N-H	106.2	106.2	103.9	103.9	105.9	105.9	106.5	106.5	106.7
CO <sub>2</sub>	C-O	1.181	1.181	1.177	1.177	1.169	1.170	1.166	1.166	1.160
CS <sub>2</sub>	C-S	1.563	1.563	1.576	1.576	1.562	1.563	1.557	1.558	1.553
H <sub>2</sub> CO	C-O	1.221	1.222	1.216	1.216	1.211	1.211	1.208	1.208	1.203
	C-H	1.101	1.101	1.117	1.117	1.101	1.101	1.100	1.100	1.101
	H-C-O	122.2	122.2	122.4	122.5	121.9	122.0	121.8	121.8	121.9
HCCH	C-C	1.219	1.220	1.230	1.230	1.211	1.212	1.209	1.209	1.203
	C-H	1.063	1.063	1.076	1.075	1.062	1.062	1.061	1.061	1.061



des Basissatz-Überlagerungsfehlers bei der Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen eliminieren,<sup>R18,246</sup> stellt sich die Frage, inwieweit eine solche Eliminierung auch bei der Berechnung intramolekularer Strukturparameter zum Tragen kommt. Die BSSE-Eliminierung durch die lokalen Korrelationsmethoden ist für die Berechnung von molekularen Clustern hinreichend geklärt,<sup>R18,246</sup> und man erreicht eine maximale Beseitigung dieses Fehlers, wenn die Korrelationsräume der Orbitale auf die einzelnen Monomere des Clusters beschränkt sind. Man kann diese maximale

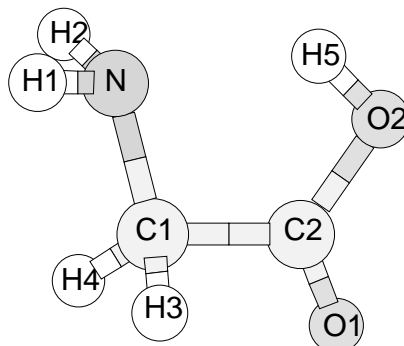
Tabelle 3.9: Ein Vergleich der MP2- und LMP2/cc-pVDZ-Geometrieparameter des Ethanol. (Bindungslängen sind in Å angegeben und Winkel in Grad.)



r	RHF	MP2	LMP2	$\angle$	RHF	MP2	LMP2
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.514	1.519	1.523	C <sub>1</sub> -O-H <sub>1</sub>	109.4	106.7	106.4
C <sub>1</sub> -O	1.403	1.423	1.426	O-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	108.2	107.3	107.6
O-H <sub>1</sub>	0.945	0.966	0.967	H <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>3</sub>	107.3	107.2	107.3
C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>	1.097	1.109	1.110	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>4</sub>	110.7	110.9	110.7
C <sub>2</sub> -H <sub>4</sub>	1.092	1.102	1.103	H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>6</sub>	108.2	108.2	108.3
C <sub>2</sub> -H <sub>5</sub>	1.092	1.102	1.102	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>5</sub>	110.3	110.0	110.2
				H <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	109.9	109.8	109.8
				H <sub>1</sub> -O-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>		180.0	180.0
				O-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>4</sub>		180.0	180.0
				O-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>5</sub>		59.6	59.7
				H <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>		58.8	58.8
				H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>		-61.6	-61.5

Eliminierung dadurch erzielen, daß die Domänen der Monomere bei extrem großer Entfernung bestimmt werden und anschließend (bei Annäherung der Moleküle) konstant gehalten werden. Die Eliminierung des BSSE ist deutlich weniger ausgeprägt, wenn die Domänen bei kürzerem Abstand bestimmt werden, d.h. wenn die Möglichkeit besteht, die Domänen auf beide Monomere auszudehnen. Dieser Fall entspricht natürlich viel eher den Gegebenheiten in normalen Molekülen (im Gegensatz zu Clustern), weshalb angenommen werden muß, daß der lokale Ansatz bei der Berechnung von intramolekularen Größen zwar einen gewissen Anteil des BSSE eliminiert, ihn jedoch nicht völlig ausschaltet. Um diesen Effekt etwas näher zu untersuchen, wurde eine Serie von Rechnungen mit systematisch wachsenden Basissätzen durchgeführt. Es wurden zum einen die korrelationskonsistenten cc-pVnZ-Basissätze von Dunning<sup>226</sup> gewählt, wobei  $n$  von 2 bis 5 läuft (d.h. *double- $\zeta$*  bis *quintuple- $\zeta$* ), zum anderen die erweiterten korrelationskonsistenten aug-cc-pVnZ-Basissätze von Kendall *et al.*<sup>247</sup> (mit  $n$  von 2 bis 4). Die aug-cc-pVnZ-Basissätze unterscheiden sich vom ersten Satz dadurch, daß diffuse Funktionen, die insbesondere bei molekularen Clustern von ausschlaggebender Bedeutung sind, hinzugefügt wurden. Man sollte erwarten, daß BSSE-Effekte mit wachsender Basis verschwinden, d.h. die MP2- und die LMP2-Bindungslängen sollten zu einem gemeinsamen Grenzwert konvergieren. Als Testmolekül wurde Methanol gewählt, da es einerseits die erwähnten Basissatzeffekte zeigt und andererseits klein genug ist, um sehr große Basissätze innerhalb der Optimierung zuzulassen. Tabelle 3.11 zeigt, daß die Abweichungen der C-O-Bindungslänge für die cc-pVDZ- und die aug-cc-pVDZ-Basissätze im Bereich von 0.003 und 0.004 Å liegen. Mit wachsender Größe des Basissatzes wird der Fehler systematisch kleiner (die vergleichsweise hohe Übereinstimmung bei Verwendung der cc-pVQZ-Basis muß als zufällig betrachtet werden). Die LMP2-Ergebnisse sind offensichtlich deutlich empfindlicher bezüglich Basissatzveränderungen als die analogen MP2-Bindungslängen. Derselbe Effekt kann bei der Betrachtung intermolekularer Wechselwirkungsenergien in molekularen Clustern beobachtet werden:<sup>R18</sup> BSSE-korrigierte Wechselwirkungsenergien sind deutlich stärker von der Größe des Basissatzes abhängig als unkorrigierte. Dieser Befund kann dahingehend interpretiert werden, daß die Verlängerung intramolekularer Bindungen durch die lokalen Korrelationsmethoden durch eine (teilweise) Eliminierung des BSSE bedingt ist. Ei-

Tabelle 3.10: Ein Vergleich der MP2- und LMP2/cc-pVDZ-Geometrieparameter des Glycins. (Bindungslängen sind in Å angegeben und Winkel in Grad.)



r	RHF	MP2	LMP2	$\angle$	RHF	MP2	LMP2
N-C <sub>1</sub>	1.454	1.470	1.473	N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	111.8	110.1	110.5
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.522	1.536	1.541	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	122.3	123.1	123.0
C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	1.182	1.211	1.212	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	114.9	113.0	113.4
C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1.321	1.345	1.348	O <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	122.8	123.9	123.6
N-H <sub>1</sub>	1.004	1.021	1.021	H <sub>1</sub> -N-H <sub>2</sub>	106.7	105.8	105.7
N-H <sub>2</sub>	1.006	1.023	1.023	H <sub>1</sub> -N-C <sub>1</sub>	111.4	110.6	110.3
C <sub>1</sub> -H <sub>3</sub>	1.091	1.103	1.104	H <sub>2</sub> -N-C <sub>1</sub>	111.1	109.8	109.6
C <sub>1</sub> -H <sub>4</sub>	1.091	1.103	1.104	H <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	105.8	106.3	106.3
O <sub>2</sub> -H <sub>5</sub>	0.954	0.987	0.985	H <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	107.5	108.1	107.9
				C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>5</sub>	108.1	103.1	103.6
				N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	-162.2	-164.5	-164.1
				N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	19.5	17.2	17.5
				C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>5</sub>	-3.6	-3.8	-3.7
				H <sub>1</sub> -N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	207.0	207.9	207.3
				H <sub>2</sub> -N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	88.2	91.5	91.4
				H <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	79.1	77.6	77.8
				H <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	-35.0	-37.2	-37.0

ne andere Erklärung dafür kann darin gesehen werden, daß sich die Beschreibung der Paardomänen dem Basissatzlimit nähert, was zur Folge hätte, daß die MP2- und LMP2-Ergebnisse identisch werden. Vermutlich liegt eine Kombination aus beiden

Tabelle 3.11: Der C-O-Abstand (in Å) in Methanol als Funktion des Basissatzes und der Methode.

Basis	MP2	LMP2	$\Delta r$
cc-pVDZ	1.4173	1.4205	0.0032
cc-pVTZ	1.4182	1.4210	0.0028
cc-pVQZ	1.4180	1.4188	0.0008
cc-pV5Z	1.4179	1.4195	0.0016
aug-cc-pVDZ	1.4348	1.4389	0.0041
aug-cc-pVTZ	1.4229	1.4258	0.0029
aug-cc-pVQZ	1.4195	1.4212	0.0017

Effekte vor. Auf jeden Fall unterstreichen diese Ergebnisse, daß die Abweichungen, die man bei Verwendung einer cc-pVDZ-Basis erhält, eine obere Grenze darstellen, wenn man diese Basis als Einstiegsbasis betrachtet. Alle weiteren, hier dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf diese Basis.

Die Geometrieparameter eines Satzes mittelgroßer Moleküle sind in den Tabellen 3.12 und 3.13 angeführt. Die Numerierung der Atome innerhalb dieser Moleküle geht aus Abbildung 3.15 hervor. Ein Vergleich der MP2- und LMP2-Daten für diese Moleküle ergibt, daß die Unterschiede effektiv vernachlässigbar sind. Größere Fehler erhält man zweifelsohne durch zu kleine Basissätze oder unzureichend erfaßte Korrelationsbeiträge. Für die gezeigten Moleküle beträgt die größte Abweichung für Bindungslängen 0.005 Å ( $C_1-C_3$ -Bindung in Essigsäuremethylester) und für Bindungswinkel  $0.3^\circ$  ( $C_1-O_1-C_2$  ebenfalls in Essigsäuremethylester). Da MP2/cc-pVDZ-Rechnungen Bindungslängen relativ zu experimentellen Daten für gewöhnlich überschätzen, ist dieser Trend bei LMP2-Rechnungen selbstverständlich etwas stärker ausgeprägt. Die mittlere Abweichung für Bindungslängen der betrachteten Moleküle beträgt für MP2 0.002 Å und für LMP2 0.004 Å. Im Gegensatz dazu erscheint dieser Trend umgekehrt, wenn man cc-pVTZ-Rechnungen

Tabelle 3.12: MP2- und LMP2/cc-pVDZ-Geometrieparameter (in Å und Grad) für Moleküle mit Ringsystemen. Experimentelle Daten sind den Arbeiten [248–254] entnommen.

Koord.	MP2	LMP2	Exp.	Koord.	MP2	LMP2	Exp.	Koord.	MP2	LMP2	Exp.
Furan ( $C_{2v}$ )											
O-C <sub>1</sub>	1.364	1.365	1.362	C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	1.089	1.090	1.077	O-C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	115.8	115.7	115.9
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.378	1.379	1.361	C <sub>1</sub> -O-C' <sub>1</sub>	106.8	106.8	106.6	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	126.3	126.3	128.0
C <sub>2</sub> -C' <sub>2</sub>	1.436	1.438	1.431	O-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	110.8	110.8	110.7				
C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	1.088	1.089	1.075	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C' <sub>3</sub>	105.8	105.9	106.0				
Pyridin ( $C_{2v}$ )											
N-C <sub>1</sub>	1.350	1.351	1.338	C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	1.095	1.095	1.082	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C' <sub>2</sub>	118.1	118.1	118.4
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.405	1.407	1.394	C <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	1.095	1.096	1.081	N-C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	115.7	115.7	116.0
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.403	1.405	1.392	N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	124.1	124.2	123.8	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	120.1	120.2	120.1
C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	1.097	1.098	1.086	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	118.7	118.6	118.5	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	121.0	120.9	120.8
Anilin ( $C_s$ )											
C <sub>1</sub> -N	1.410	1.413	1.402	C <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>	1.094	1.095	1.080	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C' <sub>3</sub>	119.1	119.1	118.9
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.411	1.414	1.397	H <sub>1</sub> -N-H' <sub>1</sub>	108.4	108.4	113.1	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	119.3	119.3	119.8
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.403	1.405	1.394	C <sub>1</sub> -N-H <sub>1</sub>	111.9	111.8	113.1	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	119.3	119.3	119.3
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.405	1.407	1.396	N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	120.7	120.7	120.3	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>	120.5	120.5	120.5
N-H <sub>1</sub>	1.019	1.020	1.001	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	120.7	120.7	120.1	H <sub>1</sub> -N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	-31.3	-31.2	
C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	1.097	1.097	1.082	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	120.5	120.6	120.7	N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	-176.2	-176.3	
C <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	1.095	1.096	1.083	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C' <sub>2</sub>	118.5	118.5	119.4				

Tabelle 3.13: MP2- und LMP2/cc-pVDZ-Geometrieparameter (in Å und Grad) für offenkettige Moleküle. Experimentelle Daten sind den Arbeiten [248–254] entnommen.

Koord.	MP2	LMP2	Exp.	Koord.	MP2	LMP2	Exp.	Koord.	MP2	LMP2	Exp.
Dimethylamin ( $C_{2v}$ )											
C-N	1.459	1.462	1.462	C-N-C'	111.0	111.2	112.2	H <sub>3</sub> -C-N-C'	66.2	66.2	66.2
N-H <sub>1</sub>	1.023	1.023	1.019	C-N-H <sub>1</sub>	107.9	107.9	108.9	H <sub>2</sub> -C-N-C'	-176.0	-176.0	-176.0
C-H <sub>2</sub>	1.102	1.103	1.084	N-C-H <sub>2</sub>	109.9	109.8	109.7	H <sub>4</sub> -C-N-C'	-54.0	-54.0	-54.0
C-H <sub>3</sub>	1.104	1.104	1.098	N-C-H <sub>3</sub>	109.1	109.2	108.2	H <sub>1</sub> -N-C-C'	118.0	118.0	117.9
C-H <sub>4</sub>	1.113	1.114	1.098	N-C-H <sub>4</sub>	114.2	114.2	113.8				
Essigsäuremethylester ( $C_s$ )											
C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.359	1.360	1.360	C <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	1.097	1.098	1.107	H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	110.9	110.9	109.1
C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	1.436	1.440	1.442	C <sub>3</sub> -H <sub>4</sub>	1.101	1.101	1.112	H <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub>	109.5	109.4	107.6
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	1.510	1.515	1.496	C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	110.3	110.3	111.4	H <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub>	109.7	109.8	107.6
C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	1.215	1.215	1.209	C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	113.6	113.9	116.4	C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	60.3	60.4	58.1
C <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>	1.097	1.098	1.107	O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	123.6	123.8	123.1	H <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	58.9	59.0	58.1
C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	1.101	1.102	1.109	H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	105.6	105.5	103.1				
Acetamid ( $C_1$ )											
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.521	1.526	1.519	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -N	114.0	114.1	115.1	N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O	-177.8	-177.8	-177.8
C <sub>1</sub> -N	1.383	1.385	1.380	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O	123.5	123.4	123.0	H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O	128.3	128.3	128.3
C <sub>1</sub> -O	1.223	1.224	1.220	O-C <sub>1</sub> -N	122.4	122.4	122.0	H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O	-112.2	-112.2	-112.5
C <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>	1.102	1.102	1.124	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>	110.8	110.9	109.8	H <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -O	7.3	7.0	7.0
C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	1.103	1.104	1.124	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	110.1	110.2	109.8	H <sub>4</sub> -N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	-23.2	-23.7	-23.7
C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	1.098	1.098	1.124	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	109.0	108.8	109.8	H <sub>5</sub> -N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	-166.3	-166.3	-166.1
N-H <sub>4</sub>	1.014	1.014	1.022	C <sub>1</sub> -N-H <sub>4</sub>	118.6	118.4					
N-H <sub>5</sub>	1.016	1.017	1.022	C <sub>1</sub> -N-H <sub>5</sub>	114.9	114.7					

betrachtet: MP2/cc-pVTZ unterschätzt die experimentellen Bindungslängen etwas, und dementsprechend stimmen die LMP2/cc-pVTZ-Bindungslängen besser mit den experimentellen Daten überein. In diesem Fall (der nicht explizit gezeigt ist) liegt der mittlere Fehler für MP2 bei  $-0.003 \text{ \AA}$  und bei  $-0.001 \text{ \AA}$  für LMP2.

Die Betrachtung harmonischer Frequenzen erfolgt analog zur Betrachtung der Geometrieparameter. Tabelle 3.14 zeigt die harmonischen Frequenzen für den Testsatz kleiner Moleküle in Abhängigkeit von der Basis. Als genereller Trend kann beobachtet werden, daß die Unterschiede zwischen MP2 und LMP2 bei Verwendung der cc-pVDZ- oder 6-31G\*\*,-Basis größer sind als für die *triple*- oder *quadruple*- $\zeta$ -Basen. Zudem ist die Übereinstimmung der Methoden bei Verwendung der allgemein kontrahierten cc-pVDZ-Basis im Vergleich zur segmentiert kontrahierten 6-31G\*\*,-Basis etwas besser. Auf cc-pVQZ-Niveau unterscheiden sich die Schwingungsfrequenzen um nicht mehr als 2 oder 3  $\text{cm}^{-1}$ . Allerdings gibt es eine große Ausnahme: die  $\nu_1$ -Schwingung des Acetylens. Diese  $\pi_g$ -Biegeschwingung ist, wie von Martin *et al.*<sup>255</sup> gezeigt wurde, bekannt dafür, daß sie stark von der Qualität der Basis abhängt und BSSE-empfindlich ist. Für alle verwendeten Basissätze stimmen die LMP2-Ergebnisse deutlich besser mit den experimentellen Daten überein als die MP2-Werte. Das ist wiederum ein Hinweis darauf, daß LMP2 zumindest teilweise

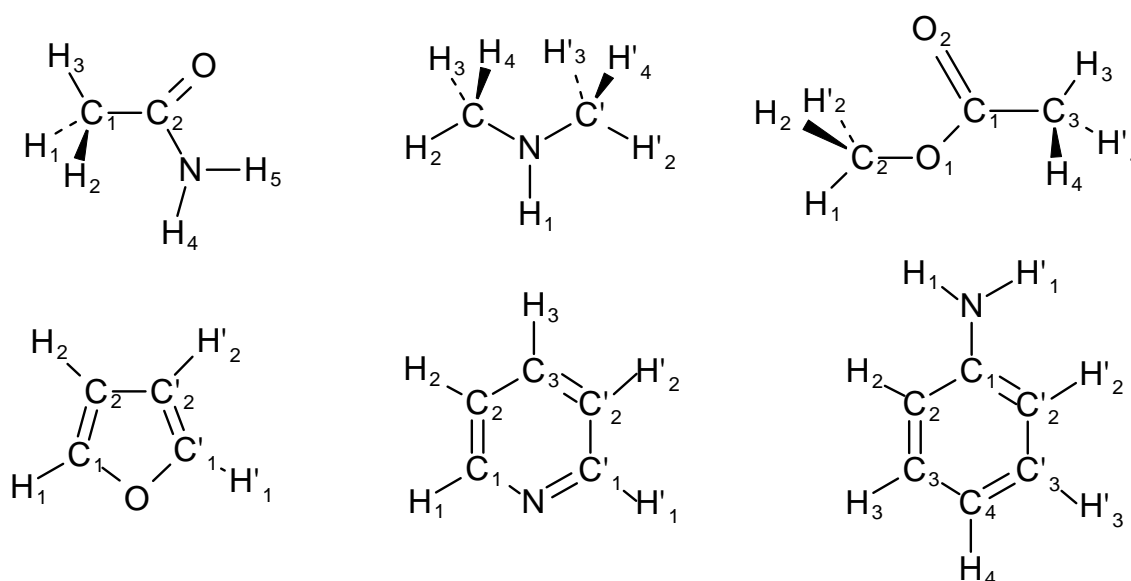


Abbildung 3.15: Atomnummerierung der MP2- und LMP2-optimierten Moleküle.

Tabelle 3.14: Basissatzabhängigkeit der MP2- und LMP2-Schwingungsfrequenzen kleiner Moleküle. Experimentelle Daten sind der Arbeit [154] entnommen.

Molekül $\nu$	6-31G**		cc-pVDZ		cc-pVTZ		cc-pVQZ		Exp.		
	MP2	LMP2	MP2	LMP2	MP2	LMP2	MP2	LMP2	Harm.	Anharm.	
H <sub>2</sub> O	$\nu_1$	1680	1678	1677	1677	1652	1652	1643	1641	1648	1595
	$\nu_2$	3893	3881	3852	3843	3855	3850	3855	3849	3832	3657
	$\nu_3$	4033	4021	3971	3965	3976	3971	3977	3973	3943	3756
H <sub>2</sub> S	$\nu_1$	1270	1267	1214	1212	1210	1210	1214	1215	1215	1183
	$\nu_2$	2844	2844	2790	2785	2780	2774	2779	2776	2722	2615
	$\nu_3$	2869	2866	2815	2808	2799	2794	2799	2798	2733	2626
NH <sub>3</sub>	$\nu_1$	1116	1118	1161	1157	1088	1090	1063	1061	1022	950
	$\nu_2$	1724	1724	1688	1691	1687	1688	1676	1678	1691	1626
	$\nu_3$	3563	3549	3486	3474	3512	3507	3518	3514	3506	3337
	$\nu_4$	3720	3706	3629	3619	3654	3650	3664	3660	3577	3444
CO <sub>2</sub>	$\nu_1$	637	631	647	645	656	654	664	666		667
	$\nu_2$	1331	1326	1328	1326	1332	1331	1335	1334		1330
	$\nu_3$	2447	2441	2441	2438	2425	2426	2420	2420		2349
H <sub>2</sub> CO	$\nu_1$	1216	1212	1198	1195	1209	1204	1206	1204	1191	1167
	$\nu_2$	1295	1293	1275	1272	1280	1277	1277	1276	1287	1249
	$\nu_3$	1584	1581	1547	1543	1553	1550	1548	1547	1563	1500
	$\nu_4$	1791	1788	1783	1781	1772	1767	1768	1767	1764	1746
	$\nu_5$	3029	3028	2966	2961	2970	2962	2974	2970	2944	2782
	$\nu_6$	3106	3106	3034	3026	3043	3035	3050	3046	3009	2843
HCCH	$\nu_1$	462	526	559	575	590	612	609	623	624	612
	$\nu_2$	753	757	750	747	753	756	753	754	747	730
	$\nu_3$	1998	1995	1964	1962	1974	1974	1977	1978	2011	1974
	$\nu_4$	3510	3509	3455	3459	3446	3446	3444	3445	3415	3289
	$\nu_5$	3593	3591	3539	3540	3541	3539	3531	3530	3497	3374

den intramolekularen BSSE eliminiert.

Frequenzen für den Testsatz mittelgroßer Moleküle sind in den Tabellen 3.15 und 3.16 angeführt. Auch hier sind die Unterschiede sehr klein. Lediglich in einzelnen Fällen betragen die Abweichungen  $20 \text{ cm}^{-1}$  (Pyridin) oder liegen sogar darüber (Anilin). Diese starken Abweichungen treten dann auf, wenn Nichtdiagonalelemente der



Kraftkonstantenmatrix zwei energetisch nahe liegende Schwingungen der gleichen Symmetrie stark koppeln. Das geht verständlicherweise mit einer analogen Kopplung der Intensitäten einher, wobei die Summe der Intensitäten nahezu konstant bleibt. Beispiele dafür sind im Pyridin das  $B_1$ -Paar bei 718 und 788  $\text{cm}^{-1}$  (MP2) und das  $B_2$ -Paar bei 1415 und 1476  $\text{cm}^{-1}$  (MP2). Die Aufspaltung (in Wellenzahlen) des ersten Paares (Exp.: 44  $\text{cm}^{-1}$ ) ist durch LMP2 (43  $\text{cm}^{-1}$ ) wesentlich besser repräsentiert als durch MP2 (70  $\text{cm}^{-1}$ ). Allerdings kann das zufällig sein, da die Intensitäten weniger gut übereinstimmen (Exp: 12.9 und 67.5  $\text{km/mol}$ , LMP2: 23 und 48  $\text{km/mol}$ , MP2: 12 und 59  $\text{km/mol}$ ). Berechnungen von Wiberg *et al.*<sup>256</sup> auf dem RHF/4-31G-Niveau zeigen eine Aufspaltung von 50  $\text{cm}^{-1}$ . Zudem fanden Wiberg *et al.*<sup>257</sup> heraus, daß die Fundamentalbande bei 718  $\text{cm}^{-1}$  mit der  $B_2$ -Bande bei 652  $\text{cm}^{-1}$  durch Coriolis-Kräfte gekoppelt ist. Auch wenn die Unterschiede zwischen MP2 und LMP2 in diesen Fällen sehr deutlich werden können, darf man diese Abweichungen nicht den LMP2-Näherungen anlasten, sondern muß sie auf die extreme Empfindlichkeit dieser speziellen Schwingungen zurückführen. Basissatz- und Korrelationseffekte werden einen ähnlich starken Einfluß auf diese Banden haben. Im Fall von Anilin kann eine Abweichung von 63  $\text{cm}^{-1}$  für die Schwingung bei 620  $\text{cm}^{-1}$  (MP2) festgestellt werden. Die LMP2-Frequenz ist dabei in schlechterer Übereinstimmung mit der experimentellen Bande bei 541  $\text{cm}^{-1}$  als das MP2-Ergebnis. Bei dieser Bande handelt es sich um die stark anharmonische  $\text{NH}_2$ -Schwingung, die der Inversion des Ammoniaks entspricht. Sie kann daher durch eine harmonische Beschreibung nicht zuverlässig erfaßt werden. Zudem ist die Bande sehr empfindlich bezüglich der Qualität des Basissatzes. Wie oben bereits diskutiert wurde, hebt LMP2 Basissatzeffekte stärker hervor als MP2, weshalb die beobachtete Frequenzverschiebung durchaus erwartet werden kann. Überraschender ist die Abweichung für die Schwingung des Anilins bei 940  $\text{cm}^{-1}$  (MP2), jedoch unterschätzt MP2 alle Frequenzen im Bereich von 866 bis 940  $\text{cm}^{-1}$ . Somit führt LMP2 zu einer deutlichen Verbesserung. Zusammenfassend ist festzustellen, daß LMP2 die Frequenzen des Anilins gut reproduziert.

Allgemeine Trends sind für die Unterschiede zwischen MP2 und LMP2 nur schwer herauszuarbeiten, d.h. es sind kaum deutliche Hinweise darauf zu finden, daß z.B.

Tabelle 3.15: MP2- und LMP2/cc-pVDZ-Schwingungsfrequenzen und Intensitäten für Acetamid, Dimethylamin und Essigsäuremethylester. (Frequenzen in  $[\text{cm}^{-1}]$  und Intensitäten in  $[\text{km/mol}]$ .)

Nr.	Acetamid <sup>258</sup>					Dimethylamin <sup>259</sup>					Essigsäuremethylester <sup>260</sup>				
	MP2		LMP2		Exp.	MP2		LMP2		Exp.	MP2		LMP2		Exp.
	$\nu$	Int.	$\nu$	Int.	$\nu$	$\nu$	Int.	$\nu$	Int.	$\nu$	$\nu$	Int.	$\nu$	Int.	$\nu$
1	123	0	111	0	-	243	0	243	0	230	111	0	102	0	-
2	411	31	410	55	427	288	2	286	2	257	173	5	168	3	133
3	445	171	439	143	268	392	4	393	4	384	194	2	181	4	189
4	530	21	526	26	508	840	104	841	104	735	293	8	293	8	295
5	563	25	562	23	547	974	2	970	1	930	426	6	426	6	438
6	650	27	647	27	622	1033	7	1038	7	1022	646	6	634	6	603
7	859	3	861	3	840	1105	1	1107	1	1079	653	7	650	7	636
8	978	8	980	4	970	1200	11	1203	11	1145	873	23	868	22	840
9	1055	4	1056	4	1038	1206	27	1199	28	1158	996	5	994	4	976
10	1143	1	1144	1	1134	1278	1	1280	1	1240	1080	4	1079	5	1056
11	1337	59	1339	63	1316	1438	4	1441	5	1412	1098	65	1091	66	-
12	1407	112	1410	108	1370	1469	1	1472	1	1441	1194	1	1188	2	1160
13	1471	7	1473	7	1432	1474	5	1477	4	1445	1215	3	1214	3	1194
14	1484	8	1487	8	1432	1485	5	1489	6	1463	1292	296	1288	312	1246
15	1619	85	1621	85	1588	1498	11	1502	11	1467	1401	97	1401	87	1372
16	1820	241	1822	241	1728	1519	1	1521	1	1483	1469	5	1471	5	1437
17	3091	9	3089	9	2860	1519	11	1523	10	1485	1479	27	1478	24	1440
18	3186	8	3186	9	2900	3000	46	2993	47	2791	1480	11	1482	9	1447
19	3231	6	3230	7	2967	3003	119	2996	117	2791	1490	7	1491	7	1462
20	3599	30	3597	29	3436	3123	60	3117	62	2955	1503	5	1503	6	1469
21	3742	30	3740	31	3557	3125	19	3119	20	2962	1835	182	1831	185	1769
22						3178	21	3174	20	2982	3101	24	3094	25	2950
23						3179	33	3174	35	2982	3109	4	3105	4	2964
24						3539	0	3539	0	3371	3201	20	3196	20	3003
25											3206	4	3205	5	3003
26											3236	13	3231	14	3028
27											3242	3	3238	4	3028

Tabelle 3.16: MP2- und LMP2/cc-pVDZ-Schwingungsfrequenzen und Intensitäten für Furan, Pyridin und Anilin. (Frequenzen in  $[\text{cm}^{-1}]$  und Intensitäten in  $[\text{km}/\text{mol}]$ .)

Nr.	Furan <sup>261</sup>					Pyridin <sup>256</sup>					Anilin <sup>262</sup>				
	MP2		LMP2		Exp.	MP2		LMP2		Exp.	MP2		LMP2		Exp.
	$\nu$	Int.	$\nu$	Int.	$\nu$	$\nu$	Int.	$\nu$	Int.	$\nu$	$\nu$	Int.	$\nu$	Int.	$\nu$
1	599	0	604	0	613	405	0	397	0	373	220	5	222	5	233
2	628	17	628	18	603	415	4	417	5	403	244	24	246	25	277
3	719	0	715	0	728	599	2	601	3	601	374	0	380	0	390
4	755	96	749	92	745	655	0	656	0	652	404	0	410	0	415
5	824	0	821	0	838	718	12	726	23	700	494	29	502	31	501
6	843	0	850	0	863	788	59	769	48	744	527	0	528	0	526
7	875	11	875	11	871	909	0	899	2	871	620	22	683	41	541
8	878	0	879	0	873	948	0	943	1	937	622	0	623	0	619
9	1020	38	1019	37	995	993	0	988	0	966	712	123	712	127	689
10	1059	3	1058	2	1040	994	0	996	10	991	761	230	768	196	747
11	1116	10	1112	10	1066	1011	5	1010	5	1007	826	0	825	0	808
12	1163	0	1161	1	1140	1049	8	1050	9	1032	835	14	836	16	823
13	1250	24	1243	23	1180	1077	1	1076	1	1072	866	11	876	15	874
14	1281	4	1280	5	1267	1091	4	1091	4	1079	933	0	945	0	957
15	1429	4	1426	4	1384	1171	3	1171	2	1143	940	0	963	0	968
16	1519	19	1516	19	1491	1239	0	1237	0	1218	1008	0	1015	0	996
17	1585	0	1580	0	1556	1371	0	1371	0	1227	1050	3	1049	3	1028
18	3296	1	3290	1	3129	1415	4	1427	9	1362	1078	6	1079	6	1054
19	3307	0	3301	0	3140	1476	15	1479	11	1441	1151	1	1153	1	1115
20	3326	0	3319	1	3161	1506	2	1505	2	1483	1169	0	1172	0	1152
21	3334	0	3325	0	3167	1628	3	1624	3	1581	1191	4	1193	4	1173
22						1639	17	1635	17	1584	1313	38	1310	39	1278
23						3205	9	3198	38	3030	1348	0	1354	0	1308
24						3205	39	3199	9	3042	1479	10	1494	6	1340
25						3227	8	3222	8	-	1498	1	1529	3	1468
26						3242	27	3238	23	3087	1534	54	1534	53	1503
27						3249	11	3244	10	3094	1646	15	1644	1	1590
28											1648	1	1649	10	1603
29											1678	95	1674	98	1618
30											3204	14	3202	14	3025
31											3206	3	3203	3	3037
32											3222	2	3218	2	3053
33											3229	27	3223	28	3072
34											3246	12	3240	12	3088
35											3553	10	3548	9	3418
36											3663	9	3655	10	3500

eine Biegeschwingung einen größeren oder kleineren Fehler aufweist als eine Streck- schwingung oder Torsion. Alle diese Effekte sind sehr klein und bewegen sich im Bereich von 2 oder 3 Wellenzahlen. Ähnliches gilt für die Intensitäten. Diese zeigen für starke Übergänge in der Regel kleinere Abweichungen als 5%. So gesehen kann man ganz allgemein feststellen, daß die lokalen Näherungen, ähnlich wie für die Geo- metrieparameter, keinen signifikanten Einfluß auf harmonische Frequenzen haben. Eine Übersicht dieser Ergebnisse gibt Tabelle 3.17 wieder, in der die statistischen Größen für die Frequenzen der Moleküle des zweiten Testsatzes angeführt sind. Der relativ große maximale Fehler resultiert aus den oben diskutierten Abweichungen und ist somit nur wenig repräsentativ.

Tabelle 3.17: Statistik MP2- und LMP2/cc-pVDZ-berechneter Schwingungsfrequen- zen. (Fehler für Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, für Intensitäten in  $\text{km}/\text{mol}$ .)

Größe	Bezug	# <sup>a</sup>	MP2	LMP2
Einheitlicher Frequenzskalierungsfaktor	Exp.	203	0.961	0.961
Mittlere Abweichung der Frequenzen	MP2	211	0.0	-0.56
Mittlere Abweichung der Frequenzen (%) <sup>b</sup>	Exp.	203	3.23	3.24
Mittlere Abweichung der Intensitäten	MP2	211	0.0	-0.01
Absolute mittlere Abweichung der Frequenzen	MP2	211	0.0	4.42
Absolute mittlere Abweichung der Frequenzen (%) <sup>b</sup>	Exp.	203	3.85	3.77
Absolute mittlere Abweichung der Intensitäten	MP2	211	0.0	1.74
RMS-Abweichung der Frequenzen	MP2	211	0.0	7.17
RMS-Abweichung der Frequenzen (%) <sup>b</sup>	Exp.	203	5.03	5.06
RMS-Abweichung der Intensitäten	MP2	211	0.0	4.68
Maximale Abweichung der Frequenzen	MP2	211	0	63
Maximale Abweichung der Frequenzen (%) <sup>b</sup>	Exp.	203	30.08	26.32
Maximale Abweichung der Intensitäten	MP2	211	0	-34

<sup>a</sup> # kennzeichnet die Anzahl der Datenpunkte. <sup>b</sup> Die mittlere Abweichung in % ist als  $\overline{\Delta\nu} = 100 \times \sum_i \frac{\nu_i^{\text{LMP2}} - \nu_i^{\text{MP2}}}{\nu_i^{\text{MP2}}} / n$  definiert. Alle anderen Abweichungen sind analog definiert.

### 3.5 QCISD-Gradienten für lokale und kanonische Molekülorbitale

Obwohl es für die meisten Anwendungen der Computerchemie ausreichend ist, auf MP2- oder DFT-optimierte Strukturen zurückzugreifen, gibt es auch zahlreiche Fälle, in denen eine höhere Genauigkeit erforderlich ist. Beispiele dafür sind in Kapitel 3.6 aufgeführt. Die Dichtefunktionaltheorie ist hier ungeeignet, da sie nicht systematisch verbessert werden kann. Im Rahmen der *Ab-initio*-Gradiententheorie wäre eine logische Schlußfolgerung, die Møller-Plesset-Serie weiter fortzuführen und so z.B. MP4(SDQ)-Gradienten zu entwickeln. Jedoch konvergiert die MP-Serie bezüglich der Korrelationsenergie nur sehr schlecht oder sogar gar nicht. Aus diesem Grund sind QCISD- oder CCSD-Gradienten<sup>263</sup> die bessere Wahl. Dabei kann für viele Moleküle der quantitative Unterschied zwischen QCISD und CCSD vernachlässigt werden, wie Tests mit numerischen Gradienten gezeigt haben. Im Vergleich zu CCSD-Gradienten ist der Programmieraufwand für QCISD-Gradienten aber geringer, da zahlreiche Terme der Einfachanregungen wegfallen. Im folgenden soll daher die Theorie für konventionelle und lokale QCISD-Gradienten vorgestellt werden. Mit Hilfe numerischer zweiter Ableitungen, die auf den analytischen Gradienten basieren, können dann auch stark korrelationskorrigierte IR-Spektren berechnet werden.

#### 3.5.1 Konventionelle QCISD-Gradiententheorie

Die QCISD-Theorie wurde von Pople und Mitarbeitern<sup>264</sup> entwickelt, um das CI-Verfahren größenkonsistent zu machen, was durch das Hinzufügen weiterer Terme zu den CI-Gleichungen realisiert wurde. Als formaler Nachteil des QCISD-Verfahrens muß das Fehlen einer streng definierten QCISD-Wellenfunktion angesehen werden, jedoch sind die Ergebnisse bezüglich Energien und Geometrien von hoher Qualität. Die konventionelle QCISD-Korrelationsenergie<sup>265</sup> kann in Matrixschreibweise als

$$E = \sum_{ij} \langle \tilde{\mathbf{K}}^{ij} \mathbf{T}^{ij} \rangle + 2 \sum_i \mathbf{f}^{\dagger} \mathbf{t}^i \quad (35)$$

formuliert werden, wobei  $\tilde{\mathbf{K}}^{ij}$  die kontravarianten<sup>266</sup> internen Austauschmatrizen

$$\left( \tilde{\mathbf{K}}^{ij} \right)_{ab} = \left( 2\mathbf{K}^{ij} - \mathbf{K}^{ji} \right)_{ab} = 2(ai|jb) - (aj|ib) \quad (36)$$

kennzeichnet und  $\mathbf{f}^i$  sind die extern-internen Elemente der Fock-Matrix in MO-Basis.  $\mathbf{T}^{ij}$  sind die QCISD-Paaramplituden und  $\mathbf{t}^i$  die entsprechenden Amplituden der Einfachanregungen, wie sie innerhalb der QCISD-Gleichungen optimiert werden müssen.

$$\hat{\mathbf{T}}_1 |0\rangle = \sum_{ia} t_a^i |\Phi_i^a\rangle \quad (37)$$

$$\hat{\mathbf{T}}_2 |0\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab} T_{ab}^{ij} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (38)$$

Auf die Ableitung des Energieausdrucks soll in diesem Zusammenhang nicht weiter eingegangen werden, da dieser bereits ausführlich in der Literatur vorgestellt wurde.<sup>264,265</sup> Das gilt jedoch nicht für die Gradientengleichungen, die im wesentlichen nur skizziert oder auf völlig andere Art als hier hergeleitet wurden.<sup>263,267,268</sup> Eine Ableitung des Energieausdrucks nach einer beliebigen Kernkoordinate  $q$  kann somit als

$$\begin{aligned} E^q &= E^{(q)} + \sum_{ij} \sum_{rs} \tilde{K}_{rs}^{ij} T_{rs}^{ij,q} + 2 \sum_{ri} F_{ri} t_{ri}^q + \sum_{rs} \left( \frac{\partial E}{\partial U_{rs}} \right) U_{rs}^q \\ &= E^{(q)} + \langle \tilde{\mathbf{K}}^\dagger \mathbf{T}^q \rangle + 2 \langle \mathbf{Y}^{(1)\dagger} \mathbf{U}^q \rangle \end{aligned} \quad (39)$$

geschrieben werden, wobei in der letzten Gleichung der Einfachheit halber die Amplituden und deren Vorfaktoren zusammengefaßt wurden:

$$\mathbf{T}^q \equiv \begin{pmatrix} T_{rs}^{ij,q} \\ t_{ri}^q \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{K}} \equiv \begin{pmatrix} \tilde{K}_{rs}^{ij} \\ 2F_{ri} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Y}_{rs}^{(1)} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial E}{\partial U_{rs}} \right) \quad (40)$$

$E^{(q)}$  symbolisiert dabei den Energieausdruck, wie er mit abgeleiteten AO-Integralen erhalten wird, d.h., anstelle der richtigen Integrale werden deren Ableitungen in Gleichung 35 eingesetzt. Der letzte Ausdruck in Gleichung 39 berücksichtigt die Geometrieabhängigkeit der MO-Koeffizienten, wobei wie üblich die Ableitungen dieser Koeffizienten in der Basis der Koeffizienten selber entwickelt werden.

$$\mathbf{C}^q = \mathbf{C} \mathbf{U}^q \quad (41)$$

Für  $\mathbf{U}^q$  wurde dann ein symmetrischer Ansatz (i.e. der extern-interne Block der Matrix wird analog dem intern-externen aufgebaut) nach

$$\mathbf{U}^q = \mathbf{R}^q + \mathbf{S}^q, \quad \mathbf{R}^q = -\mathbf{R}^{q\dagger}, \quad \mathbf{S}^q = -\frac{1}{2} \mathbf{C}^\dagger \mathbf{S}_{AO}^q \mathbf{C} \quad (42)$$

gewählt, wobei die antisymmetrische Matrix  $\mathbf{R}^q = -\mathbf{R}^{q\dagger}$  die Lösung der CPHF-Gleichungen<sup>269-271</sup> darstellt. Prinzipiell hätte man hier auch andere (unsymmetrische) Ansätze wählen können,<sup>R17,272</sup> jedoch würde das eine Aufspaltung vieler Matrizen in die vier Blöcke der MO-Basis zur Folge haben, was bei der Unübersichtlichkeit der resultierenden Gleichungen nicht wünschenswert ist. Unter Verwendung dieser Beziehungen kann der Gradientenausdruck wie folgt geschrieben werden:

$$E^q = E^{(q)} + \langle \tilde{\mathbf{K}}^\dagger \mathbf{T}^q \rangle + \langle (\mathbf{Y}^{(1)\dagger} - \mathbf{Y}^{(1)}) \mathbf{R}^q \rangle + \langle (\mathbf{Y}^{(1)\dagger} + \mathbf{Y}^{(1)}) \mathbf{S}^q \rangle \quad (43)$$

$\mathbf{T}^q$  ergibt sich als Lösung der CP-QCISD-Gleichungen, die einen Großteil des Rechenaufwands benötigen und iterativ gelöst werden. Um nun die Ableitungen der Amplituden zu eliminieren, kann auf die QCISD-Residuen  $\mathcal{V}$  zurückgegriffen werden, die für optimierte Amplituden verschwinden müssen. Folglich gilt:

$$\mathcal{V}(\mathbf{T}) = \mathbf{0} \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial q} \right)_{q=0} = \mathbf{0} \quad (44)$$

Nachdem die einzelnen Terme der QCISD-Residuungleichungen differenziert wurden, können diese in solche Beiträge aufgeteilt werden, die explizit von  $\mathbf{T}^q$  abhängig sind, und in solche, die es nicht sind. Formal kann man somit schreiben:

$$\mathcal{V}^q = -\mathcal{C} \mathbf{T}^q \quad \text{mit} \quad \mathcal{C} = \left( \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{T}} \right) \quad (45)$$

wobei  $\mathcal{V}^q$  von den Ableitungen der 1- und 2-Elektronen-Integrale sowie den Orbitalableitungen abhängt, nicht jedoch von den Ableitungen der Amplituden. Da diese Matrix die Integralableitungen in MO-Basis enthält, hängt sie indirekt auch von den Orbitalableitungen und damit von den Lösungen der CPHF-Gleichungen ab.<sup>269-271</sup> Wird diese Beziehung in die Gradientengleichung eingesetzt, erhält man:

$$E^q = E^{(q)} - \langle \tilde{\mathbf{K}}^\dagger \mathcal{C}^{-1} \mathcal{V}^q \rangle + \langle (\mathbf{Y}^{(1)\dagger} - \mathbf{Y}^{(1)}) \mathbf{R}^q \rangle + \langle (\mathbf{Y}^{(1)\dagger} + \mathbf{Y}^{(1)}) \mathbf{S}^q \rangle \quad (46)$$

An dieser Stelle kann der Handy-Schaefer-Trick<sup>273</sup> angewandt werden, bei dem eine neue Matrix  $\mathbf{Z}$  definiert wird:

$$\mathbf{Z}^\dagger = -\tilde{\mathbf{K}}^\dagger \mathcal{C}^{-1} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\mathbf{K}} + \mathcal{C}^\dagger \mathbf{Z} = \mathbf{0} \quad (47)$$

Gleichung 47 ist die CP-QCISD-Gleichung, die für  $\mathbf{Z}$  gelöst werden muß und im Gegensatz zu Gleichung 45 von  $q$  unabhängig ist. Der resultierende Ausdruck für

die Energiegradienten lautet damit:

$$E^q = E^{(q)} + \langle \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{V}^q \rangle + \langle (\mathbf{Y}^{(1)\dagger} - \mathbf{Y}^{(1)}) \mathbf{R}^q \rangle + \langle (\mathbf{Y}^{(1)\dagger} + \mathbf{Y}^{(1)}) \mathbf{S}^q \rangle \quad (48)$$

Der zweite Term dieser Gleichung kann anschließend in zwei Ausdrücke aufgespalten werden, von denen der erste solche Terme enthält, in denen Integralableitungen vorkommen (symbolisiert durch das  $q$  in Klammern), und der zweite diejenigen Terme erfaßt, die Ableitungen der MO-Koeffizienten beinhalten:

$$\langle \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{V}^q \rangle = \langle \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{V}^{(q)} \rangle + 2 \langle \mathbf{Y}^{(2)\dagger} \mathbf{U}^q \rangle \quad (49)$$

Definiert man nun  $\mathbf{Y} = \mathbf{Y}^{(1)} + \mathbf{Y}^{(2)}$ , so erhält man letztendlich

$$E^q = E^{(q)} + \langle \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{V}^{(q)} \rangle + \langle (\mathbf{Y}^\dagger - \mathbf{Y}) \mathbf{R}^q \rangle + \langle (\mathbf{Y}^\dagger + \mathbf{Y}) \mathbf{S}^q \rangle \quad (50)$$

In Analogie zu den CP-QCISD-Gleichungen können auch die CPHF-Gleichungen formuliert werden, indem man die Brillouin-Bedingung ausnutzt:

$$F_{ai} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left( \frac{\partial F_{ai}}{\partial q} \right)_{q=0} = 0 \quad (51)$$

Ausgehend von dieser Beziehung können die Ableitungen des extern-internen Blocks der Fock-Matrix ebenfalls in zwei Terme getrennt werden. Der eine enthält dabei die Ableitungen der MO-Koeffizienten in Form von  $\mathbf{R}^q$ , der andere wiederum die Integralableitungen. Faßt man die Elemente  $R_{ai}^q$  als einen Vektor  $\mathbf{r}^q$  und die Elemente der aus der Ableitung der Brillouin-Bedingung resultierenden Matrix  $\mathbf{G}^{(q)}$  als Vektor  $\mathbf{g}^{(q)}$  auf, so können die CPHF-Gleichungen<sup>269–271</sup> schließlich als

$$\mathbf{r}^q = -\mathbf{B}^{-1} \mathbf{g}^{(q)} \quad (52)$$

geschrieben werden. Setzt man diese Beziehung in die Gradientengleichung ein, so erhält man:

$$E^q = E^{(q)} + \langle \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{V}^{(q)} \rangle - \langle \mathbf{y} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{g}^{(q)} \rangle + \langle (\mathbf{Y} + \mathbf{Y}^\dagger) \mathbf{S}^q \rangle \quad (53)$$

Dabei enthält  $\mathbf{y}$  die Elemente des extern-internen Blocks der Matrix  $\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger$ . Wendet man nun wieder den Handy-Schaefer-Trick<sup>273</sup> auf die CPHF-Gleichungen an, indem man einen Vektor  $\mathbf{z}$  definiert:

$$\mathbf{z} = -\mathbf{B}^{-1} \mathbf{y} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{y} + \mathbf{B} \mathbf{z} = \mathbf{0} \quad (54)$$



so resultiert die zentrale Gradientengleichung

$$E^q = E^{(q)} + \langle \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{V}^{(q)} \rangle + \langle \mathbf{z}^\dagger \mathbf{g}^{(q)} \rangle + \langle (\mathbf{Y} + \mathbf{Y}^\dagger) \mathbf{S}^q \rangle \quad (55)$$

Um diesen Ausdruck berechnen zu können, muß erstens  $\mathbf{Y}$  berechnet werden können, zweitens die explizite Form von  $\langle \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{V}^{(q)} \rangle$  bestimmt werden und drittens sind die CP-QCISD- und CPHF-Gleichungen zu lösen.

### Der Beitrag des Z-Vektors zum Energiegradienten

Der Beitrag des Z-Vektors zum Energiegradienten ist nach Gleichung 55 zu  $\langle \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{V}^{(q)} \rangle$  gegeben, worin  $\mathcal{V}^{(q)}$  den Teil der Ableitungen der QCISD-Residuen beschreibt, der ausschließlich von den AO-Integralableitungen abhängig ist (d.h. keine Beiträge durch Orbitalableitungen oder Ableitungen der Amplituden). Dieser Term kann in die Beiträge der *Singles* und *Doubles* aufgespalten werden:

$$\langle \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{V}^{(q)} \rangle = \sum_{ij} \langle \mathbf{Z}^{ji} \mathcal{V}^{ij,(q)} \rangle + \sum_i \langle \mathbf{z}^{i\dagger} \nu^{i,(q)} \rangle \quad (56)$$

Die QCISD-Residuen der Doppelanregungen, die die Ausgangsgleichungen für die Ableitungen bilden, sind gegeben als:

$$\mathcal{V}^{ij} = \mathbf{K}^{ij} + \mathbf{K}(\mathbf{D}^{ij}) + \sum_{kl} \alpha_{ij,kl} \mathbf{T}^{kl} + \mathcal{G}^{ij} + \mathcal{G}^{ji\dagger} \quad (57)$$

$$\alpha_{ij,kl} = K_{kl}^{ij} + \langle \mathbf{T}^{ij} \mathbf{K}^{lk} \rangle - \delta_{jl} \beta_{ki} - \delta_{ki} \beta_{lj} \quad (58)$$

$$\beta_{ki} = F_{ki} + \sum_l \langle \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{T}^{li} \rangle \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^{ij} = & \mathbf{f}^i \mathbf{t}^{j\dagger} - \sum_k \mathbf{k}^{ijk} \mathbf{t}^{k\dagger} + \mathbf{T}^{ij} (\mathbf{F} - \sum_{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{T}^{lk}) \\ & + \sum_k \tilde{\mathbf{T}}^{ik} (\mathbf{K}^{kj} - \frac{1}{2} \mathbf{J}^{kj}) + \frac{1}{4} \sum_{kl} \tilde{\mathbf{T}}^{ik} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \tilde{\mathbf{T}}^{lj} \\ & - \frac{1}{2} \left[ \sum_k \mathbf{T}^{ki} \mathbf{J}^{kj} - \frac{1}{2} \sum_{kl} \mathbf{T}^{ki} \mathbf{K}^{lk} \mathbf{T}^{jl} \right] \\ & - \left[ \sum_k \mathbf{T}^{ki} \mathbf{J}^{kj} - \frac{1}{2} \sum_{kl} \mathbf{T}^{ki} \mathbf{K}^{lk} \mathbf{T}^{jl} \right]^\dagger \end{aligned} \quad (60)$$

Der analoge Ausdruck für die Einfachanregungen lautet:

$$\begin{aligned} \nu^i = & \mathbf{f}^i + \mathbf{F} \mathbf{t}^i - \left( \sum_{kl} \mathbf{T}^{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{lk} \right) \mathbf{t}^i - \sum_{kl} \mathbf{T}^{lk} \tilde{\mathbf{k}}^{kli} \\ & + \sum_k \left[ \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ik})^{(k)} + (2\mathbf{K}^{ik} - \mathbf{J}^{ik} - \beta_{ki}) \mathbf{t}^k + \tilde{\mathbf{T}}^{ik} \left( \mathbf{f}^k + \sum_l \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{t}^l \right) \right] \end{aligned} \quad (61)$$

In diesen Gleichungen charakterisiert die Tilde ( $\sim$ ) kontravariante Matrizen, und die Vektoren  $\mathbf{k}^{ijk}$  und  $\tilde{\mathbf{k}}^{ijk}$  sind zu  $\mathbf{K}^{ij}$  und  $\tilde{\mathbf{K}}^{ij}$  analoge Integrale, jedoch mit drei internen Orbitalen und nur einem externen. Berücksichtigt man außerdem die unterschiedlichen Beiträge zu den Integralableitungen, so kann der Term  $\langle \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{V}^{(q)} \rangle$  in 5 Größen aufgespalten werden:

$$\begin{aligned} & \sum_{ij} \langle \mathbf{Z}^{ji} \mathcal{V}^{ij,(q)} \rangle + \sum_i \langle \mathbf{z}^{i\dagger} \nu^{i,(q)} \rangle \\ &= \langle \mathbf{F}^{(q)} \mathbf{A} \rangle + \sum_{ij} \left[ \langle \mathbf{J}^{ij,(q)} \mathbf{B}^{ji} \rangle + \langle \mathbf{K}^{ij,(q)} \mathbf{C}^{ji} \rangle + \langle \mathbf{Z}^{ji} \mathbf{K}^{(q)} (\mathbf{D}^{ij}) \rangle + \mathbf{z}^{i\dagger} \mathbf{K}^{(q)} (\tilde{\mathbf{T}}^{ij})^{(j)} \right] \end{aligned} \quad (62)$$

In dieser Gleichung beschreiben  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}^{ij}$  und  $\mathbf{C}^{ij}$  effektive Dichtematrizen in MO-Basis. Sie werden zum einen für den Beitrag der Integralableitungen in AO-Basis zum Gradienten benötigt, zum anderen aber auch zur Berechnung der Matrix  $\mathbf{Y}^{(2)}$ , die in die rechte Seite der CPHF-Gleichungen eingeht. Für den ersten Beitrag müssen die effektiven Dichtematrizen in die AO-Basis transformiert werden, so daß der Gradient unmittelbar aus den abgeleiteten Integralen in AO-Basis berechnet werden kann. Exemplarisch ist die Umformung für die ersten beiden Terme der Gleichung 62 gegeben.

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}^{(q)} \mathbf{A} \rangle &= \langle \mathbf{h}^{(q)} \mathbf{A} \rangle + \langle \mathbf{G}^{(q)} (\mathbf{D}^{SCF}) \mathbf{A} \rangle \\ &= \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^q A_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu}^{SCF} A_{\rho\sigma} \left[ (\mu\nu|\rho\sigma)^q - \frac{1}{2}(\mu\rho|\sigma\nu)^q \right] \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned} \sum_{ij} \langle \mathbf{J}^{ij,(q)} \mathbf{B}^{ji} \rangle &= \sum_{ij} \sum_{rs} B_{rs}^{ij} (ij|rs)^{(q)} \\ &= \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \sum_{ij} B_{\mu\nu}^{ij} C_{\rho i} C_{\sigma j} \end{aligned} \quad (64)$$

Hierin sind  $\mathbf{C}$  die MO-Koeffizienten und  $\mathbf{D}^{SCF}$  ist die SCF-Dichtematrix in AO-Basis. Die effektiven Dichtematrizen können einfach aus der MO-Basis in die AO-Basis nach

$$A_{\mu\nu} = \sum_{ab} C_{\mu a} A_{ab} C_{\nu b} \quad (65)$$

transformiert werden. Diese Transformationen können integral-direkt durchgeführt werden, d.h., die entsprechenden Beiträge zu den Integralableitungen werden erst bei Bedarf aus den MO-Dichten erzeugt. Es sei angemerkt, daß an dieser Stelle Terme auftreten, die bei den MP2-Gradienten<sup>R17</sup> nicht vorkommen, so z.B.  $\mathbf{B}^{ij}$ , weshalb

die entsprechenden Transformationen neu programmiert werden müssen. Um nun die explizite Form der effektiven Dichtematrizen so übersichtlich wie möglich zu formulieren, kann folgende Bedingung ausgenutzt werden:

$$\sum_{ij} \langle \mathbf{Z}^{ji} (\mathbf{G}^{ij} + \mathbf{G}^{j\ddagger}) \rangle = 2 \sum_{ij} \langle \mathbf{Z}^{ji} \mathbf{G}^{ij} \rangle \quad (66)$$

ist. Diese Beziehung ist einfach zu verstehen, wenn man die Symmetrie der Matrizen  $\mathbf{Z}^{ij}$  berücksichtigt:  $Z_{rs}^{ij} = Z_{sr}^{ji}$ . Aufgrund des Auftretens der unterschiedlichen Blöcke der Fock-Matrix in den QCISD-Residuen spaltet sich auch die Matrix  $\mathbf{A}$  in drei Blöcke auf. Dabei sind Terme, die aus den Residuen der Einfachanregungen stammen, leicht an den Vektoren  $\mathbf{z}^i$  zu erkennen.

$$A_{ij} = - \sum_k [\langle \mathbf{T}^{ik} \mathbf{Z}^{kj} \rangle + \langle \mathbf{T}^{jk} \mathbf{Z}^{ki} \rangle] - \frac{1}{2} [\langle \mathbf{z}^{i\ddagger} \mathbf{t}^j \rangle + \langle \mathbf{t}^{i\ddagger} \mathbf{z}^j \rangle] \quad (67)$$

$$A_{ai} = A_{ia} = \sum_j [\mathbf{Z}^{ij} \mathbf{t}^j + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{T}}^{ij} \mathbf{z}^j]_a + \frac{1}{2} \mathbf{z}_a^i \quad (68)$$

$$A_{ab} = \sum_{ij} (\mathbf{Z}^{ij} \mathbf{T}^{ji} + \mathbf{T}^{ij} \mathbf{Z}^{ji})_{ab} + \frac{1}{2} \sum_i [\mathbf{z}^i \mathbf{t}^{i\ddagger} + \mathbf{t}^i \mathbf{z}^{i\ddagger}] \quad (69)$$

In Analogie können die Matrizen  $\mathbf{B}^{ij}$  bestimmt werden, wobei diese nur den extern-externen Raum aufspannen.

$$\mathbf{B}^{ij} = -2 \sum_k (\mathbf{Z}^{ik} \mathbf{T}^{kj} + \mathbf{T}^{kj} \mathbf{Z}^{ik}) - \mathbf{z}^i \mathbf{t}^{j\ddagger} \quad (70)$$

Die Matrizen  $\mathbf{B}^{ij}$  werden bedingt durch die Symmetrie der Matrizen  $\mathbf{J}^{ij}$  symmetrisiert, d.h.  $(\mathbf{B}^{ij} + \mathbf{B}^{ji} + \mathbf{B}^{ij\ddagger} + \mathbf{B}^{ji\ddagger})/4$ . Die Matrizen  $\mathbf{C}^{ij}$  haben Beiträge in allen Blöcken, die der Einfachheit halber separat betrachtet werden:

Intern-Intern:

$$C_{kl}^{ij} = \langle \mathbf{Z}^{ij} \mathbf{T}^{lk} \rangle \quad (71)$$

Extern-Extern:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}^{ij} = & \mathbf{Z}^{ij} + \sum_{kl} \langle \mathbf{T}^{ij} \mathbf{Z}^{lk} \rangle \mathbf{T}^{kl} - \sum_k \tilde{\mathbf{T}}^{ik} \left( \langle \mathbf{z}^{k\ddagger} \mathbf{t}^j \rangle + 2 \sum_l \langle \mathbf{Z}^{kl} \mathbf{T}^{lj} \rangle \right) \\ & - \tilde{\mathbf{T}}^{ij} \left( 2 \sum_{kl} \mathbf{Z}^{kl} \mathbf{T}^{lk} + \sum_k \mathbf{z}^k \mathbf{t}^{k\ddagger} \right) + 2 \sum_k \tilde{\mathbf{T}}^{ik} (\mathbf{Z}^{kj} + \mathbf{z}^k \mathbf{t}^{j\ddagger}) \\ & + \sum_{kl} \left[ \tilde{\mathbf{T}}^{ik} \mathbf{Z}^{kl} \tilde{\mathbf{T}}^{lj} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{T}}^{jk} \mathbf{Z}^{kl} \tilde{\mathbf{T}}^{li} + \mathbf{T}^{kj} (\mathbf{Z}^{lk} + \frac{1}{2} \mathbf{Z}^{kl}) \mathbf{T}^{il} \right] \\ & - \sum_k (\tilde{\mathbf{T}}^{jk} \mathbf{z}^k) \mathbf{t}^{i\ddagger} + 2 \mathbf{t}^i \mathbf{z}^{j\ddagger} \end{aligned} \quad (72)$$

Intern-Extern:

$$C_{ak}^{ij} = -[\mathbf{Z}^{ij} \mathbf{t}^k + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{T}}^{ij} \mathbf{z}^k]_a \quad (73)$$

$$C_{ka}^{ij} = C_{ak}^{ji} \quad (74)$$

Dabei müssen die Matrizen des extern-externen Blocks wiederum symmetrisiert werden:  $\mathbf{C}^{ij} = \frac{1}{2}(\mathbf{C}^{ij} + \mathbf{C}^{ji\dagger})$ . Alle hier beschriebenen effektiven Dichtematrizen sind ausschließlich von den Lösungen der QCISD- und CP-QCISD-Gleichungen abhängig und können somit unmittelbar nach deren Lösung berechnet werden. Während die Matrix  $\mathbf{A}$  ausreichend ist, um den Dipolmomenterwartungswert als Ableitung der Energie nach einem externen Feld zu berechnen, müssen für die exakte Berechnung des Dipolmoments (d.h. unter Berücksichtigung der Orbitalrelaxation) alle Dichten berechnet werden.

### Die CPHF-Gleichungen

Um die CPHF-Gleichungen zu lösen, muß die Matrix  $\mathbf{Y}$  bekannt sein. Diese setzt sich, wie oben angegeben, aus zwei Anteilen zusammen, wovon der erste,  $\mathbf{Y}^{(1)}$ , die Orbitalableitungen des Energieausdrucks berücksichtigt und der zweite,  $\mathbf{Y}^{(2)}$ , die Orbitalabhängigkeit der QCISD-Gleichungen erfaßt. Der Beitrag aus dem Energieausdruck kann einfach erhalten werden, indem man in allen Beiträgen die MO-Koeffizienten differenziert, was unter Verwendung von Gleichung 41 zu

$$\begin{aligned} E(\mathbf{U}^q) = & \sum_{ij} [\langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{K}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \rangle + \langle \mathbf{K}^{ij} \mathbf{U}^q \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \rangle + [\mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij}) + \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij}) \mathbf{U}^q]_{ij} \\ & + 2 \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{F} \mathbf{t} \rangle + 2 \langle \mathbf{F} \mathbf{U}^q \mathbf{t} \rangle + 2 \sum_i [\mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{G}(\mathbf{t}) + \mathbf{G}(\mathbf{t}) \mathbf{U}^q]_{ii} \end{aligned} \quad (75)$$

führt. In dieser Beziehung bezeichnet

$$\mathbf{G}(\mathbf{t})_{rs} = \sum_{\mu\nu} t_{\mu\nu} [(rs|\mu\nu) - \frac{1}{2}(r\mu|\nu s)] \quad (76)$$

einen verallgemeinerten Ausdruck des 2-Elektronen-Anteils der Fock-Matrix, wobei sich die Amplituden der Einfachanregungen nach

$$t_{\mu\nu} = \sum_{ia} (C_{\mu a} t_{ai} C_{\nu i} + C_{\nu a} t_{ai} C_{\mu i}) \quad (77)$$

transformieren. Dadurch, daß jeweils zwei Ausdrücke mit  $\mathbf{U}^q$  und  $\mathbf{U}^{q\dagger}$  identisch sind, kann Gleichung 75 zu

$$E(\mathbf{U}^q) = 2 \sum_{ij} \left[ \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{K}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \rangle + [\mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})]_{ij} \right] + 2 \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{F}(\mathbf{t} + \mathbf{t}^\dagger) \rangle + 4 \sum_i [\mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{G}(\mathbf{t})]_{ii} \quad (78)$$

vereinfacht werden. Somit ergibt sich für  $\mathbf{Y}^{(1)}$

$$Y_{ri}^{(1)} = [\mathbf{F}\mathbf{t} + 2\mathbf{G}(\mathbf{t})]_{ri} + \sum_j \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})_{rj} \quad (79)$$

$$Y_{ra}^{(1)} = [\mathbf{F}\mathbf{t}^\dagger]_{ra} + \sum_{ij} [\mathbf{K}^{ij} \tilde{\mathbf{T}}^{ji}]_{ra} \quad (80)$$

Da die Beiträge mit Elementen der Fock-Matrix sowohl die Matrix der Amplituden der Einfachanregungen als auch deren Transponierte enthalten, tragen diese Terme zu beiden Blöcken der Matrix  $\mathbf{Y}^{(1)}$  bei. Zur Bestimmung von  $\mathbf{Y}^{(2)}$  muß die Orbitalabhängigkeit der Ausdrücke mit den effektiven Dichtematrizen  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}^{ij}$  usw. erfaßt werden. Für die mit  $i$  und  $j$  indizierten Terme ergeben sich jeweils vier Beiträge, zwei bedingt durch den internen Raum und zwei durch den externen. Dabei sind die Terme, die aus dem gleichen Raum resultieren, jeweils identisch. Die einzige Ausnahme ergibt sich für den Ausdruck  $\mathbf{z}^\dagger \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})^{(j)}$ , in dem diese Terme nicht identisch sind, da  $\mathbf{E}^{ij} \neq \mathbf{E}^{ji\dagger}$ .

$$2 \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{Y}^{(2)} \rangle = 2 \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{F}\mathbf{A} \rangle + 4 \sum_i [\mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{G}(\mathbf{A})]_{ii} \quad (81)$$

$$+ 2 \sum_{ij} \left( \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{J}^{ij} \mathbf{B}^{ji} \rangle + [\mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{J}(\mathbf{B}^{ij})]_{ij} \right)$$

$$+ 2 \sum_{ij} \left( \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{K}^{ij} \mathbf{C}^{ji} \rangle + [\mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{K}(\mathbf{C}^{ij})]_{ij} \right)$$

$$+ 2 \sum_{ij} \left( \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{K}(\mathbf{D}^{ij}) \mathbf{Z}^{ji} \rangle + \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{K}(\mathbf{Z}^{ij}) \mathbf{D}^{ji} \rangle \right)$$

$$+ \sum_{ij} \left( \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{K}(\mathbf{E}^{ij} + \mathbf{E}^{ji\dagger}) \tilde{\mathbf{T}}^{ji} \rangle + \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ji})(\mathbf{E}^{ij} + \mathbf{E}^{ji\dagger}) \rangle \right)$$

In Analogie zu Gleichung 77 wurden hierin folgende abkürzende Schreibweisen verwendet:

$$\mathbf{G}(\mathbf{A})_{rs} = \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} \left[ (rs|\mu\nu) - \frac{1}{2}(r\mu|\nu s) \right] \quad (82)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{B}^{ij})_{rs} = \sum_{\mu\nu} B_{\mu\nu}^{ij} (rs|\mu\nu) \quad (83)$$

$$\mathbf{K}(\mathbf{C}^{ij})_{rs} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu\nu}^{ij}(r\mu|\nu s) \quad (84)$$

$$[\mathbf{E}^{ij}]_{rs} = z_r^i \delta_{js} \quad (85)$$

Die Transformation der Matrizen  $\mathbf{E}^{ij}$  ist dabei durch

$$E_{\mu\nu}^{ij} = (\mathbf{C}\mathbf{z}^i)_\mu C_{\nu j} \quad (86)$$

gegeben. Zusammenfassend kann  $\mathbf{Y}^{(2)}$  daher als

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}^{(2)} = & \mathbf{F}\mathbf{A} + \sum_{ij} [\mathbf{J}^{ij}\mathbf{B}^{ji} + \mathbf{K}^{ij}\mathbf{C}^{ji} + \mathbf{K}(\mathbf{D}^{ij})\mathbf{Z}^{ji} + \mathbf{K}(\mathbf{Z}^{ij})\mathbf{D}^{ji} \\ & + \frac{1}{2}\mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})^{(j)}\mathbf{z}^{i\dagger} + \frac{1}{2}\mathbf{K}(\mathbf{E}^{ij} + \mathbf{E}^{ji\dagger})\tilde{\mathbf{T}}^{ji}] \\ & + \sum_{ij} \left\{ [2\delta_{ij}\mathbf{G}(\mathbf{A}) + \mathbf{J}(\mathbf{B}^{ij}) + \mathbf{K}(\mathbf{C}^{ij})]_j + \frac{1}{2}\mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij})\mathbf{z}^j \right\} \mathbf{1}^{i\dagger} \end{aligned} \quad (87)$$

geschrieben werden, wobei  $\mathbf{1}_r^i$  als  $\delta_{ri}$  definiert ist, um eine kompakte Matrixschreibweise zu gewährleisten. Für die rechte Seite der CPHF-Gleichungen muß im nächsten Schritt  $\mathbf{Y} = \mathbf{Y}^{(1)} + \mathbf{Y}^{(2)}$  gebildet werden. Berücksichtigt man nun noch alle weiteren Terme, die sich aus der Ableitung der Brillouin-Bedingung ergeben, so können die CPHF-Gleichungen explizit als

$$[\mathbf{F}\mathbf{Z}^{orb} - \mathbf{Z}^{orb\dagger}\mathbf{F} + 2\mathbf{G}(\mathbf{Z}^{orb}) + \mathbf{Y} - \mathbf{Y}^\dagger]_{ai} = 0 \quad \text{für alle } a, i \quad (88)$$

geschrieben werden. Auf eine ausführliche Ableitung der CPHF-Gleichungen wird an dieser Stelle verzichtet, da die Literatur zu diesem Thema sehr ausführlich ist. In dieser Gleichung ist  $\mathbf{G}(\mathbf{Z}^{orb})$  genauso definiert wie  $\mathbf{G}(\mathbf{t})$  (vgl. Gleichung 76), mit dem Unterschied, daß  $Z_{ai}^{orb}$  gegen  $t_{ai}$  in Gleichung (77) ausgetauscht wurde. Die Lösung der CPHF-Gleichungen,  $\mathbf{Z}^{orb}$ , wird iterativ bestimmt, wobei die Elemente  $Z_{ai}^{orb}$  der antisymmetrischen Matrix  $\mathbf{Z}^{orb}$  in dem Vektor  $\mathbf{z}$  zusammengefaßt werden, um den Orbitalbeitrag zu den Gradienten zu erfassen.

$$\langle \mathbf{z}^\dagger \mathbf{g}^{(q)} \rangle \quad (89)$$

Dabei ist die Matrix  $\mathbf{G}^{(q)}$ , die zu dem Vektor  $\mathbf{g}^{(q)}$  zusammengefaßt wurde, durch

$$\mathbf{G}^{(q)} = \mathbf{F}^{(q)} + \mathbf{F}\mathbf{S}^q + \mathbf{S}^q\mathbf{F} + 4\mathbf{G}(\mathbf{S}^q) \quad (90)$$

gegeben. Somit könnten jetzt alle Beiträge der Gradientengleichungen berechnet werden, wenn bereits  $\mathbf{Z}^{ij}$  und  $\mathbf{z}^i$  bekannt wären, die sich als Lösungen der CP-QCISD-Gleichungen ergeben und im nächsten Abschnitt behandelt werden sollen.

### Die CP-QCISD-Gleichungen

Nach Gleichung 47 sind die CP-QCISD-Gleichungen durch

$$\tilde{\mathbf{K}} + \mathcal{C}^\dagger \mathbf{Z} = \mathbf{0} \quad (91)$$

gegeben. Die Matrix  $\mathcal{C}$  besteht dabei aus vier Blöcken, die die *Singles-Singles*-, *Singles-Doubles*-, *Doubles-Singles*- und *Doubles-Doubles*-Beiträge repräsentieren.

$$\mathcal{C}_{rs,tu}^{ij,kl} = \left( \frac{\partial \mathcal{V}_{rs}^{ij}}{\partial T_{tu}^{kl}} \right)_{q=0}, \quad \mathcal{C}_{r,tu}^{i,kl} = \left( \frac{\partial \nu_r^i}{\partial T_{tu}^{kl}} \right)_{q=0} \quad (92)$$

$$\mathcal{C}_{rs,t}^{ij,k} = \left( \frac{\partial \mathcal{V}_{rs}^{ij}}{\partial t_t^k} \right)_{q=0}, \quad \mathcal{C}_{r,t}^{i,k} = \left( \frac{\partial \nu_r^i}{\partial t_t^k} \right)_{q=0} \quad (93)$$

Es ist bemerkenswert, daß in den CP-QCISD-Gleichungen die transponierte Matrix  $\mathcal{C}$  benötigt wird, die nicht symmetrisch ist. Insofern können die Residuen der CP-QCISD-Gleichungen als

$$V_{tu}^{kl} = L_{tu}^{kl} + \sum_{ij} \sum_{rs} Z_{rs}^{ij} \mathcal{C}_{rs,tu}^{ij,kl} + \sum_i \sum_r z_r^i \mathcal{C}_{r,tu}^{i,kl} \quad (94)$$

$$= L_{tu}^{kl} + \frac{\partial}{\partial T_{tu}^{kl}} \left( \sum_{ij} \langle \mathbf{Z}^{ji} \mathcal{V}^{ij} \rangle + \sum_i \langle \mathbf{z}^{i\dagger} \nu^i \rangle \right) \quad (95)$$

$$v_t^k = 2F_{tk} + \sum_{ij} \sum_{rs} Z_{rs}^{ij} \mathcal{C}_{rs,t}^{ij,k} + \sum_i \sum_r z_r^i \mathcal{C}_{r,t}^{i,k} \quad (96)$$

$$= 2F_{tk} + \frac{\partial}{\partial t_t^k} \left( \sum_{ij} \langle \mathbf{Z}^{ji} \mathcal{V}^{ij} \rangle + \sum_i \langle \mathbf{z}^{i\dagger} \nu^i \rangle \right) \quad (97)$$

geschrieben werden. Die eigentliche Arbeit besteht nun darin, alle Terme der QCISD-Residuungleichungen nach  $\mathbf{T}^q$  bzw.  $\mathbf{t}^q$  zu differenzieren, mit  $\mathbf{Z}^{ji}$  bzw.  $\mathbf{z}^i$  zu multiplizieren und die Spur so umzusortieren, daß  $\mathbf{T}^{lk,q}$  an erster Stelle steht. Der Ausdruck, der hinter  $\mathbf{T}^{lk,q}$  innerhalb der Spur steht, ist der Beitrag des betrachteten Terms zur CP-QCISD-Residuungleichung. Dabei empfiehlt es sich, zuerst die Spur zu bilden, da diese zahlreiche Rechenoperationen erlaubt, die bei einfachen Matrixprodukten nicht möglich sind. Aufgrund der Vielzahl der Terme in den QCISD-Residuen und aufgrund der beiden unterschiedlichen Differenzierungsarten ergeben sich sehr viele Beiträge, die im einzelnen in Anhang A.3 (Seite 178) aufgeführt sind. Hier soll aus Gründen der Übersicht nur das Endresultat vorgestellt werden, das sich für die CP-QCISD-Residuen  $\mathbf{V}^{ij}$  und  $\mathbf{v}^i$  ergibt.

Für die Paargesiduen erhält man

$$\mathbf{V}^{ij} = \mathbf{K}(\mathbf{Z}^{ij} + \tilde{\mathbf{E}}^{ij} + \tilde{\mathbf{E}}^{ji\dagger}) + \sum_{kl} [\alpha_{kl,ij} \mathbf{Z}^{kl} + \langle \mathbf{Z}^{ij} \mathbf{T}^{lk} \rangle \mathbf{K}^{kl}] + \mathbf{G}^{ij} + \mathbf{G}^{ji\dagger} \quad (98)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^{ij} = & \left( \mathbf{F} - \sum_{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{T}^{lk} \right) \mathbf{Z}^{ij} + (1 - \frac{1}{2} \tau_{ij}) \left( \mathbf{f}^i + \sum_l \tilde{\mathbf{K}}^{il} \mathbf{t}^l \right) \mathbf{z}^{j\dagger} - \frac{1}{2} \sum_k \tilde{\mathbf{k}}^{ijk} \mathbf{z}^{k\dagger} \\ & - \sum_{kl} \left( \mathbf{Z}^{lk} \mathbf{T}^{kl} + \frac{1}{2} \delta_{kl} \mathbf{z}^l \mathbf{t}^{l\dagger} \right) \tilde{\mathbf{K}}^{ij} - \sum_{kl} \left( \langle \mathbf{Z}^{ik} \mathbf{T}^{kl} \rangle + \frac{1}{2} \delta_{kl} \langle \mathbf{z}^{i\dagger} \mathbf{t}^l \rangle \right) \tilde{\mathbf{K}}^{lj} \\ & + (2 - \tau_{ij}) \sum_k \mathbf{Z}^{ik} \left( \mathbf{K}^{kj} - \frac{1}{2} \mathbf{J}^{kj} + \frac{1}{2} \sum_l \tilde{\mathbf{T}}^{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{lj} \right) \\ & - \sum_k \left( \mathbf{Z}^{kj} + \frac{1}{2} \mathbf{Z}^{jk} \right) \left( \mathbf{J}^{ki} - \sum_l \mathbf{T}^{lk} \mathbf{K}^{il} \right) \end{aligned} \quad (99)$$

mit

$$[\tilde{\mathbf{E}}^{ij}]_{rs} = \left[ \mathbf{E}^{ij} - \frac{1}{2} \mathbf{E}^{ji} \right]_{rs} = z_r^i \delta_{js} - \frac{1}{2} z_r^j \delta_{is} \quad (100)$$

Die Residuungsgleichungen für die *Singles* lauten:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}^i = & \left( \mathbf{F} - \sum_{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{T}^{lk} \right) \mathbf{z}^i + 2 \sum_j \mathbf{K}(\mathbf{Z}^{ij})^{(j)} \\ & + \sum_j \left[ 2 \mathbf{Z}^{ij} \mathbf{f}^j + (2 \mathbf{K}^{ij} - \mathbf{J}^{ij}) \mathbf{z}^j - \beta_{ij} \mathbf{z}^j \right] \\ & + \sum_k \tilde{\mathbf{K}}^{ik} \sum_l \tilde{\mathbf{T}}^{kl} \mathbf{z}^l - 2 \sum_{kl} \mathbf{Z}^{lk} \mathbf{k}^{kli} \end{aligned} \quad (101)$$

Verwendet man noch die Beziehung

$$2 \sum_j \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{E}}^{ij} + \tilde{\mathbf{E}}^{ji\dagger})^{(j)} = (\mathbf{F} - \mathbf{h}) \mathbf{z}^i + \sum_j (2 \mathbf{K}^{ij} - \mathbf{J}^{ij}) \mathbf{z}^j \quad (102)$$

die auch schon in den QCISD-Gleichungen verwendet wurde, so vereinfacht sich der Ausdruck 101 zu

$$\begin{aligned} \mathbf{v}^i = & 2 \sum_j \mathbf{K}(\mathbf{Z}^{ij} + \tilde{\mathbf{E}}^{ij} + \tilde{\mathbf{E}}^{ji\dagger})^{(j)} - \left( \sum_{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{T}^{lk} \right) \mathbf{z}^i \\ & + \sum_j \left[ 2 \mathbf{Z}^{ij} \mathbf{f}^j - \beta_{ij} \mathbf{z}^j \right] + \sum_k \tilde{\mathbf{K}}^{ik} \sum_l \tilde{\mathbf{T}}^{kl} \mathbf{z}^l - 2 \sum_{kl} \mathbf{Z}^{lk} \mathbf{k}^{kli} \end{aligned} \quad (103)$$

Es ist wichtig zu berücksichtigen, daß bei einer nicht vollständigen Paarlste die zuletzt eingeführte Vereinfachung nicht gültig ist, sondern entweder die fehlenden Zusatzterme explizit berechnet werden müssen oder generell auf die Vereinfachung



verzichtet werden muß. Die Vereinfachung selber ist ohne weiteres einsichtig, wenn die Integralform der einzelnen Beiträge betrachtet wird. Das Auftreten von  $\mathbf{Z}^{ij}$  und  $\mathbf{z}^i$  in beiden Residuungsgleichungen zeigt unmittelbar die Kopplung beider Gleichungen an. Bei der Vernachlässigung der *Singles* im QCID- bzw. CCD-Verfahren braucht selbstverständlich nur die Residuungsgleichung für die Paare gelöst zu werden, in der dann zudem die von  $\mathbf{z}^i$  abhängigen Terme wegfallen. Terme, die von  $\mathbf{Z}^{ij}$  oder  $\mathbf{z}^i$  unabhängig sind, sollten zweckmäßigerweise vor den CP-QCISD-Iterationen berechnet und auf der Festplatte abgelegt werden. Die Verbesserung der Z-Vektoren innerhalb der CP-QCISD-Gleichungen erfolgt in jeder Iteration durch einen störungstheoretischen Ausdruck erster Ordnung:

$$\Delta z_a^i = -\frac{v_a^i}{\epsilon_a - \epsilon_i} \quad (104)$$

$$\Delta Z_{ab}^{ij} = -\frac{V_{ab}^{ij}}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (105)$$

Dabei sind die  $\epsilon_r$  die Eigenwerte der Fock-Matrix. Die Konvergenz kann maßgeblich durch übliche Extrapolationsverfahren, wie z.B. das DIIS-Verfahren von Pulay,<sup>274</sup> verbessert werden. Die vorgestellte Implementierung verwendet eben dieses Verfahren, das sich für viele Methoden als sehr effizient erwiesen hat.

### Die Beiträge zu den Integralgradienten

Nachdem die Z-Vektoren über die CP-QCISD-Gradienten bestimmt, dann die rechte Seite der CPHF-Gleichungen ermittelt und die CPHF-Gleichungen für  $\mathbf{Z}^{orb}$  selbst gelöst wurden, besteht die einzige Aufgabe nur noch darin, die einzelnen Beiträge zu den 1-Elektronen-Integralen, den 2-Elektronen-Integralen, und den Integralen der Überlappungsmatrix aufzuaddieren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß rein programmtechnisch auch noch der Beitrag der SCF-Gradienten erfaßt werden muß. Die Beiträge zu den 1-Elektronen-Integralen stammen aus den folgenden Ausdrücken:

$$2 \sum_i \mathbf{f}^{i(q)\dagger} \mathbf{t}^i \quad \text{sowie} \quad \langle \mathbf{FA} \rangle \quad \text{und} \quad \langle \mathbf{z}^\dagger \mathbf{g}^{(q)} \rangle \quad (106)$$

Zusammenfassen der einzelnen Terme liefert dann den Vorfaktor der Ableitungen der 1-Elektronen-Integrale

$$\sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^q (\gamma_{\mu\nu} + \frac{1}{2} D_{\mu\nu}^{SCF}) \quad \text{mit} \quad \gamma_{\mu\nu} = \left[ \frac{1}{2} \mathbf{D}^{SCF} + \mathbf{A} + \mathbf{Z}^{orb} + 2\mathbf{t} \right]_{\mu\nu} \quad (107)$$

$$\text{und } t_{\mu\nu} = \sum_{ai} C_{\mu a} t_a^i C_{\nu i} \quad (108)$$

Die Matrix  $\gamma$  muß vorher jedoch noch aufgrund der Symmetrie der 1-Elektronen-Integrale symmetrisiert werden. Der Beitrag der SCF-Dichte berücksichtigt die SCF-Gradienten. In Analogie dazu können die Terme betrachtet werden, die zu den Ableitungen der Überlappungsmatrix beitragen:

$$\langle \mathbf{z}^\dagger \mathbf{g}^{(q)} \rangle \quad \text{und} \quad \langle (\mathbf{Y}^\dagger + \mathbf{Y}) \mathbf{S}^q \rangle \quad (109)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 42 erhält man

$$\sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^q \lambda_{\mu\nu} \quad \text{mit} \quad \lambda_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \left[ \mathbf{C} (\mathbf{Y}^\dagger + \mathbf{Y}) \mathbf{C}^\dagger + \mathbf{C}_v \mathbf{Z}^{orb} \mathbf{F} \mathbf{C}_v^\dagger + \mathbf{C}_v \mathbf{F} \mathbf{Z}^{orb} \mathbf{C}_o^\dagger + 4\mathbf{D}^v \mathbf{G} (\mathbf{Z}^{orb}) \mathbf{D}^{SCF} + 4\mathbf{C}_o \epsilon \mathbf{C}_o^\dagger \right]_{\mu\nu} \quad (110)$$

In dieser Gleichung ist die Transformation aus der MO-Basis in die AO-Basis explizit berücksichtigt. Dabei soll  $\mathbf{D}^v$  durch  $1/2\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger$  definiert sein. Der letzte Beitrag dieser Gleichung stammt wiederum aus den SCF-Gradienten. Die Beiträge zu den 2-Elektronen-Integralen sind am komplexesten und ergeben sich wie folgt:

$$\sum_{ij} \langle \tilde{\mathbf{K}}^{ij(q)} \mathbf{T}^{ji} \rangle \longrightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \sum_{ij} \tilde{T}_{\mu\rho}^{ij} C_{\nu i} C_{\sigma j} \quad (111)$$

$$2 \sum_i \mathbf{f}^{i(q)\dagger} \mathbf{t}^i \longrightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \left[ 2D_{\rho\sigma}^{SCF} t_{\mu\nu} - D_{\nu\rho}^{SCF} t_{\mu\sigma} \right] \quad (112)$$

$$\langle \mathbf{F}^q \mathbf{A} \rangle \longrightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \left[ A_{\mu\nu} D_{\rho\sigma}^{SCF} - \frac{1}{2} A_{\mu\sigma} D_{\nu\rho}^{SCF} \right] \quad (113)$$

$$\sum_{ij} \langle \mathbf{J}^{ij,(q)} \mathbf{B}^{ji} \rangle \longrightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \sum_{ij} B_{\mu\nu}^{ij} C_{\rho i} C_{\sigma j} \quad (114)$$

$$\sum_{ij} \langle \mathbf{K}^{ij,(q)} \mathbf{C}^{ji} \rangle \longrightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \sum_{ij} C_{\mu\rho}^{ij} C_{\sigma i} C_{\nu j} \quad (115)$$

$$\sum_{ij} \langle \mathbf{z}^{ji} \mathbf{K}^{(q)} (\mathbf{D}^{ij}) \rangle \longrightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \sum_{ij} Z_{\mu\rho}^{ij} D_{\nu\sigma}^{ji} \quad (116)$$

$$\sum_{ij} \mathbf{z}^{i\dagger} \mathbf{K} (\tilde{\mathbf{T}}^{ij})^{(j)} \longrightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \sum_{ij} \tilde{T}_{\mu\rho}^{ij} z_\nu^i C_{\sigma j} \quad (117)$$

$$\langle \mathbf{z}^\dagger \mathbf{g}^{(q)} \rangle \longrightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \left[ D_{\rho\sigma}^{SCF} Z_{\mu\nu}^{orb} - \frac{1}{2} D_{\nu\rho}^{SCF} Z_{\mu\sigma}^{orb} \right] \quad (118)$$

Werden diese einzelnen Ausdrücke zu  $\Gamma_{\mu\nu,\rho\sigma}$  zusammengefaßt, erhält man schließlich

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mu\nu,\rho\sigma} &= D_{\rho\sigma}^{SCF} \gamma_{\mu\nu} - \frac{1}{2} D_{\mu\rho}^{SCF} \gamma_{\nu\sigma} \\ &+ \sum_{ij} \left[ \tilde{T}_{\mu\rho}^{ij} z_\nu^i C_{\sigma j} + (\tilde{T}_{\mu\rho}^{ij} + C_{\mu\rho}^{ij}) C_{\nu i} C_{\sigma j} + B_{\mu\nu}^{ij} C_{\rho i} C_{\sigma j} + Z_{\mu\rho}^{ij} D_{\nu\sigma}^{ji} \right] \quad (119) \end{aligned}$$

womit der Beitrag zu den Gradienten der 2-Elektronen-Integrale als

$$\sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \Gamma_{\mu\nu,\rho\sigma} \quad (120)$$

geschrieben werden kann. Die Rücktransformation der effektiven Dichtematrizen  $\mathbf{B}^{ij}$ ,  $\mathbf{C}^{ij}$  etc. ist rechenstechnisch gesehen ein aufwendiger Schritt in der Berechnung der QCISD-Gradienten, jedoch können zum Teil die Algorithmen, wie sie für die MP2-Gradienten programmiert wurden, unverändert übernommen werden. In der gegenwärtigen Implementierung des Algorithmus innerhalb des Programmpakets MOLPRO<sup>275</sup> dominieren aber die QCISD- und CP-QCISD-Iterationen bezüglich der Rechenzeit über diesen Schritt.

### 3.5.2 Lokale QCISD-Gradiententheorie

Die Ableitung der lokalen QCISD-Gradienten erfolgt in vielen Teilen völlig analog zur konventionellen QCISD-Gradiententheorie, nimmt aber auch gleichzeitig Anleihen bei der lokalen MP2-Gradiententheorie.<sup>R17</sup> Von letzterer unterscheidet sie sich jedoch ganz wesentlich dadurch, daß die Ableitungen der Amplituden nicht eliminiert werden können, sondern iterativ über die CP-LQCISD-Gleichungen durch den Z-Vektor ersetzt werden müssen. Das macht die LQCISD-Gradiententheorie in vielen Teilen deutlich aufwendiger als die LMP2-Gradienten. Die Änderungen im Vergleich zur konventionellen QCISD-Gradiententheorie bestehen vor allem in folgenden Punkten:

1. Nahezu alle Gleichungen enthalten als neue Größe die Überlappungsmatrix.
2. Durch das Auftreten der Überlappungsmatrix in der Projektionsmatrix des virtuellen Raums tritt ein neuer Term auf, der die Ableitung der Überlappungsintegrale beinhaltet.
3. Die Blockung der effektiven Dichtematrizen in extern-externe, extern-interne Blöcke etc. ist aufgrund der projizierten AO-Basis nicht mehr möglich. Das führt dazu, daß aus jedem Block eine neue Matrix bzw. Vektor wird, die aber nach einer Transformation in die AO-Basis wieder aufaddiert werden können.

4. Die Abhängigkeit der unitären Lokalisierungsmatrix von der Geometrie des Moleküls führt zu einem neuen Gleichungssystem, den *Coupled-Perturbed-Localization*-Gleichungen (CPL), das zusätzlich zu den CPHF-Gleichungen gelöst werden muß.<sup>R17</sup> Die CPL-Gleichungen sind über die Lokalisierungsbedingung definiert und daher für jede Lokalisierungsmethode verschieden und wurden hier von der Implementierung der LMP2-Gradienten unmittelbar für die Pipek-Mezey-Lokalisierung<sup>199</sup> übernommen.

Insofern muß für die LQCISD-Gradienten eine komplexere Theorie als für die QCISD-Gradienten erwartet werden.

### Fundamentale Beziehungen lokaler QCISD-Gradienten

Die LQCISD-Korrelationsenergie kann in Analogie zur konventionellen Theorie als

$$E = \sum_{ij} \left\langle \bar{\mathbf{K}}^{ij} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \right\rangle + 2 \sum_i \bar{\mathbf{f}}^{i\dagger} \bar{\mathbf{t}}^i \quad (121)$$

geschrieben werden. Dabei bezeichnen die gestrichenen Größen die projizierte AO-Basis. Wie bereits in Kapitel 3.1 (Seite 74) beschrieben, kann die Projektionsmatrix durch

$$\mathbf{P} = \mathbf{1} - \mathbf{L}\mathbf{L}^\dagger \mathbf{S} = \mathbf{C}_v \mathbf{C}_v^\dagger \mathbf{S} \quad (122)$$

ausgedrückt werden, womit sich die Ableitung dieser Matrix zu

$$\mathbf{P}^q = \mathbf{C}_v^q \mathbf{C}_v^\dagger \mathbf{S} + \mathbf{C}_v \mathbf{C}_v^{q\dagger} \mathbf{S} + \mathbf{C}_v \mathbf{C}_v^\dagger \mathbf{S}^q \quad (123)$$

ergibt. Die lokalisierten Orbitale  $\mathbf{L}$ , die den internen Raum aufspannen, stehen mit den kanonischen über eine unitäre Transformationsmatrix  $\mathbf{W}$  in Beziehung:

$$\mathbf{L} = \mathbf{C}\mathbf{W} \quad (124)$$

Dabei ist  $\mathbf{W}$  ausschließlich im intern-internen Raum definiert. Die Ableitung der lokalisierten Orbitale ergibt sich somit zu

$$\mathbf{L}^q = (\mathbf{C}\mathbf{W})^q = \mathbf{C}\mathbf{U}^q \mathbf{W} + \mathbf{C}\mathbf{W}^q = \mathbf{C}\mathbf{U}^q \mathbf{W} + \mathbf{L}\mathbf{V}^q \quad (125)$$

Da  $\mathbf{W}$  eine unitäre Matrix ist, ist  $\mathbf{V}^q$  antisymmetrisch.  $\mathbf{U}^q$  ist wiederum die Lösung der CPHF-Gleichungen, während  $\mathbf{V}^q$  die Lösung der CPL-Gleichungen<sup>R17</sup> ist.

Rein formal kann die Gleichung für die LQCISD-Gradienten in mehrere Beiträge aufgespalten werden, wobei zum besseren Verständnis einige Terme separat behandelt werden sollen. Diese Vorgehensweise ist aber nicht zwingend notwendig.

$$E^q = E^{(q)} + \left\langle \bar{\mathbf{K}}^\dagger \bar{\mathbf{T}}^q \right\rangle + \left\langle \mathcal{X}^{(1)\dagger} \mathbf{S}^q \right\rangle + \left\langle \mathcal{N}^{(1)\dagger} \mathbf{U}^q \right\rangle + \left\langle \mathcal{Y}^{(1)\dagger} \mathbf{L}^q \right\rangle \quad (126)$$

Die Abhängigkeit von  $\mathbf{S}^q$  und  $\mathbf{U}^q$  soll dabei ausschließlich aus der projizierten Basis  $\mathbf{P}^q$  resultieren. Der Term  $\left\langle \mathcal{Y}^{(1)\dagger} \mathbf{L}^q \right\rangle$  beschreibt die formale Abhängigkeit von den lokalisierten Orbitalen, enthält jedoch keine Beiträge aus der Projektionsmatrix  $\mathbf{P}$ . Spaltet man nun  $\mathbf{L}^q$  wie in Gleichung 125 angegeben auf, so erhält man:

$$E^q = E^{(q)} + \left\langle \bar{\mathbf{K}}^\dagger \bar{\mathbf{T}}^q \right\rangle + \left\langle \mathcal{X}^{(1)\dagger} \mathbf{S}^q \right\rangle + \left\langle (\mathcal{N}^{(1)\dagger} + \mathbf{W} \mathcal{Y}^{(1)\dagger} \mathbf{C}) \mathbf{U}^q \right\rangle + \left\langle \mathcal{Y}^{(1)\dagger} \mathbf{L} \mathbf{V}^q \right\rangle \quad (127)$$

$\bar{\mathbf{T}}^q$  kann wie im QCISD-Formalismus eliminiert werden, wenn man die Ableitung der LQCISD-Gleichungen separiert:

$$\bar{\mathcal{V}}^q = -\bar{\mathcal{C}} \bar{\mathbf{T}}^q \quad (128)$$

Somit gilt:

$$E^q = E^{(q)} - \left\langle \bar{\mathbf{K}}^\dagger \bar{\mathcal{C}}^{-1} \bar{\mathcal{V}}^q \right\rangle + \left\langle \mathcal{X}^{(1)\dagger} \mathbf{S}^q \right\rangle + \left\langle (\mathcal{N}^{(1)\dagger} + \mathbf{W} \mathcal{Y}^{(1)\dagger} \mathbf{C}) \mathbf{U}^q \right\rangle + \left\langle \mathcal{Y}^{(1)\dagger} \mathbf{L} \mathbf{V}^q \right\rangle \quad (129)$$

Die Anwendung der CP-LQCISD-Gleichungen liefert dann mit

$$\bar{\mathbf{K}} + \bar{\mathcal{C}}^\dagger \bar{\mathbf{Z}} = \mathbf{0} \quad \text{bzw.} \quad \bar{\mathbf{Z}}^\dagger = -\bar{\mathbf{K}}^\dagger \bar{\mathcal{C}}^{-1} \quad (130)$$

die modifizierte Gradientengleichung:

$$E^q = E^{(q)} + \left\langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \bar{\mathcal{V}}^q \right\rangle + \left\langle \mathcal{X}^{(1)\dagger} \mathbf{S}^q \right\rangle + \left\langle (\mathcal{N}^{(1)\dagger} + \mathbf{W} \mathcal{Y}^{(1)\dagger} \mathbf{C}) \mathbf{U}^q \right\rangle + \left\langle \mathcal{Y}^{(1)\dagger} \mathbf{L} \mathbf{V}^q \right\rangle \quad (131)$$

Der von  $\bar{\mathbf{T}}^q$  unabhängige Term der Ableitung der LQCISD-Gleichungen,  $\bar{\mathcal{V}}^q$ , kann in vier Beiträge aufgespalten werden, wovon der erste nur von den Ableitungen der 1- und 2-Elektronen-Integrale abhängt. Der zweite Term hängt von den Ableitungen der Überlappungsmatrix ab und soll wie der dritte Beitrag ausschließlich aus der Projektionsmatrix  $\mathbf{P}$  resultieren. Der letzte Ausdruck stellt wieder die Beziehung zu den lokalisierten Orbitalen her.

$$\left\langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \bar{\mathcal{V}}^q \right\rangle = \left\langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \bar{\mathcal{V}}^{(q)} \right\rangle + \left\langle \mathcal{X}^{(2)\dagger} \mathbf{S}^q \right\rangle + \left\langle \mathcal{N}^{(2)\dagger} \mathbf{U}^q \right\rangle + \left\langle \mathcal{Y}^{(2)\dagger} \mathbf{L}^q \right\rangle \quad (132)$$

Bei dieser Schreibweise muß beachtet werden, daß das geklammerte  $q$  keine Ableitungen der Überlappungsintegrale enthält.  $\mathcal{X}^{(2)}$ ,  $\mathcal{N}^{(2)}$  und  $\mathcal{Y}^{(2)}$  sind von  $\mathbf{Z}$  abhängig. Mit  $\mathcal{X} = \mathcal{X}^{(1)} + \mathcal{X}^{(2)}$ ,  $\mathcal{N} = \mathcal{N}^{(1)} + \mathcal{N}^{(2)}$  und  $\mathcal{Y} = \mathcal{Y}^{(1)} + \mathcal{Y}^{(2)}$  und Gleichung 125 erhält man schließlich:

$$E^q = E^{(q)} + \langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \bar{\mathcal{V}}^{(q)} \rangle + \langle \mathcal{X}^\dagger \mathbf{S}^q \rangle + \langle (\mathcal{N}^\dagger + \mathbf{W} \mathcal{Y}^\dagger \mathbf{C}) \mathbf{U}^q \rangle + \langle \mathcal{Y}^\dagger \mathbf{L} \mathbf{V}^q \rangle \quad (133)$$

Faßt man die Indizes der Matrizen zusammen, so kann diese Gleichung auch in Vektorschreibweise formuliert werden, wobei gelten soll:

$$y_{ai} = (\mathcal{N} + \mathbf{C}^\dagger \mathcal{Y} \mathbf{W}^\dagger)_{ai} \quad (134)$$

$$u_{ij} = (\mathbf{L}^\dagger \mathcal{Y})_{ij} - (\mathbf{L}^\dagger \mathcal{Y})_{ji} \quad (i > j) \quad (135)$$

Man erhält:

$$E^q = E^{(q)} + \langle \bar{\mathbf{z}}^\dagger \bar{\nu}^{(q)} \rangle + \langle \mathbf{x}^\dagger \mathbf{s}^q \rangle + \langle \mathbf{y}^\dagger \mathbf{u}^q \rangle + \langle \mathbf{u}^\dagger \mathbf{v}^q \rangle \quad (136)$$

Die CPL-Gleichungen der Pipek-Mezey-Lokalisierung, die unmittelbar aus der Implementierung der LMP2-Gradienten<sup>R17</sup> übernommen werden können, lauten:

$$\mathcal{A} \mathbf{s}^q + \mathcal{B} \mathbf{r}^q + \mathcal{H} \mathbf{v}^q = \mathbf{0} \quad (137)$$

Löst man diese Beziehung nach  $\mathbf{v}^q$  auf und setzt das Ergebnis in Gleichung 136 ein, so lautet die Gradientengleichung:

$$E^q = E^{(q)} + \langle \bar{\mathbf{z}}^\dagger \bar{\nu}^{(q)} \rangle + \langle \mathbf{x}^\dagger \mathbf{s}^q \rangle + \langle \mathbf{y}^\dagger \mathbf{u}^q \rangle - \langle \mathbf{u}^\dagger \mathcal{H}^{-1} (\mathcal{A} \mathbf{s}^q + \mathcal{B} \mathbf{r}^q) \rangle \quad (138)$$

Die Anwendung des Handy-Schaefer-Tricks mit

$$\mathbf{u} + \mathcal{H}^\dagger \mathbf{n} = \mathbf{0} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{n}^\dagger = -\mathbf{u}^\dagger \mathcal{H}^{-1} \quad (139)$$

erlaubt die Formulierung der Gradientengleichung als

$$E^q = E^{(q)} + \langle \bar{\mathbf{z}}^\dagger \bar{\nu}^{(q)} \rangle + \langle \mathbf{x}^\dagger \mathbf{s}^q \rangle + \langle \mathbf{y}^\dagger \mathbf{u}^q \rangle + \langle \mathbf{n}^\dagger (\mathcal{A} \mathbf{s}^q + \mathcal{B} \mathbf{r}^q) \rangle \quad (140)$$

Will man in einem nächsten Schritt nun die Matrix  $\mathbf{U}^q$  symmetrisch aufspalten, so muß bedacht werden, daß in den vorliegenden Gleichungen  $\mathbf{s}^q$  in der AO-Basis vorliegt. Somit gilt

$$E^q = E^{(q)} + \langle \bar{\mathbf{z}}^\dagger \bar{\nu}^{(q)} \rangle + \left\langle \left( \mathbf{x}^\dagger - \frac{1}{2} \mathbf{y}_{AO}^\dagger + \mathbf{n}^\dagger \mathcal{A} \right) \mathbf{s}^q \right\rangle + \langle (\mathbf{y}^\dagger + \mathbf{n}^\dagger \mathcal{B}) \mathbf{r}^q \rangle \quad (141)$$

Faßt man anschließend die Vorfaktoren für  $\mathbf{r}^q$  und  $\mathbf{s}^q$  nach

$$\mathbf{b}^\dagger = \mathbf{x}^\dagger - \frac{1}{2}\mathbf{y}_{AO}^\dagger + \mathbf{n}^\dagger \mathcal{A} \quad (142)$$

$$\mathbf{e}^\dagger = \mathbf{y}^\dagger + \mathbf{n}^\dagger \mathcal{B} \quad (143)$$

zusammen, führt dies zu der Gleichung

$$E^q = E^{(q)} + \langle \bar{\mathbf{z}}^\dagger \bar{\nu}^{(q)} \rangle + \langle \mathbf{b}^\dagger \mathbf{s}^q \rangle + \langle \mathbf{e}^\dagger \mathbf{r}^q \rangle \quad (144)$$

Die Verwendung der CPHF-Gleichungen mit

$$\mathbf{r}^q = -\mathbf{B}^{-1} \mathbf{g}^{(q)} \quad (145)$$

liefert dann

$$E^q = E^{(q)} + \langle \bar{\mathbf{z}}^\dagger \bar{\nu}^{(q)} \rangle + \langle \mathbf{b}^\dagger \mathbf{s}^q \rangle - \langle \mathbf{e}^\dagger \mathbf{B}^{-1} \mathbf{g}^{(q)} \rangle \quad (146)$$

Eine erneute Anwendung des Z-Vektor-Tricks mit

$$\mathbf{e} + \mathbf{B}^\dagger \mathbf{m} = \mathbf{0} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{m}^\dagger = -\mathbf{e}^\dagger \mathbf{B}^{-1} \quad (147)$$

gibt dann die endgültige Form der Gradientengleichung, die es zu berechnen gilt.

$$E^q = E^{(q)} + \langle \bar{\mathbf{z}}^\dagger \bar{\nu}^{(q)} \rangle + \langle \mathbf{b}^\dagger \mathbf{s}^q \rangle + \langle \mathbf{m}^\dagger \mathbf{g}^{(q)} \rangle \quad (148)$$

Somit besteht die primäre Aufgabe darin, den expliziten Ausdruck von  $\langle \bar{\mathbf{z}}^\dagger \bar{\nu}^{(q)} \rangle$  herzuleiten, dann  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{y}$  zu bestimmen und anschließend über die CPHF- und CPL-Gleichungen die Vektoren  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{m}$  zu ermitteln. Der Vektor  $\mathbf{g}^{(q)}$  ist dabei identisch mit dem aus Gleichung 89 bzw. 90.

### **Beiträge zur Lagrange-Matrix bedingt durch die Abhängigkeit des Energieausdrucks und der LQCISD-Gleichungen von der Ableitung der Projektionsmatrix**

In diesem Abschnitt soll der Zusammenhang der lokalen Theorie mit der konventionellen herausgearbeitet und für die Ableitung der Zusatzterme zu den Gradienten der Überlappungsintegrale ausgenutzt werden. Die Matrix  $\mathcal{X}^{(2)}$ , die nach Gleichung 132 die Abhängigkeit der LQCISD-Gleichungen von der Überlappungsmatrix beschreibt, kann man vergleichsweise einfach erhalten, wenn man sich das Transformationsverhalten der (L)QCISD-Residuumsgleichungen überlegt und nicht vom

expliziten Ausdruck der lokalen Gleichungen ausgeht. So erhält man  $\mathcal{X}^{(2)}$ , indem man diejenigen Beiträge der LQCISD-Residuungleichungen betrachtet, die aus der  $\mathbf{S}$ -Abhängigkeit der Projektionsmatrix resultieren - hier zusammenfassend als  $\bar{\mathcal{V}}^{(s)}$  bezeichnet -, mit  $\bar{\mathbf{Z}}^\dagger$  multipliziert und anschließend die Spur bildet:

$$\langle \mathcal{X}^{(2)\dagger} \mathbf{S}^q \rangle = \langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \bar{\mathcal{V}}^{(s)} \rangle \quad (149)$$

Berücksichtigt man den Zusammenhang zwischen den QCISD-Residuungleichungen in MO-Basis und den LQCISD-Residuungleichungen in der projizierten Basis, so gilt:

$$\bar{\mathcal{V}} = \mathbf{Q}^\dagger \mathcal{V} \mathbf{Q} \quad (150)$$

wobei die Transformationsmatrix  $\mathbf{Q}$  von  $\mathbf{S}$  abhängig ist:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{C}_v^\dagger \mathbf{S} \mathbf{P} = \mathbf{C}_v^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}_v \mathbf{C}_v^\dagger \mathbf{S} = \mathbf{C}_v^\dagger \mathbf{S} \quad (151)$$

Will man nun  $\bar{\mathcal{V}}$  durch  $\mathcal{V}$  ersetzen, so muß ferner beachtet werden, daß die Lösungen der LQCISD-Gleichungen,  $\bar{\mathbf{T}}$ , auch in die kanonische Basis transformiert werden müssen und somit eine weitere Abhängigkeit von  $\mathbf{S}$  besteht. Es gilt:

$$\mathbf{T} = \mathbf{Q} \bar{\mathbf{T}} \mathbf{Q}^\dagger \quad (152)$$

Prinzipiell kann die  $\mathbf{S}$ -Abhängigkeit der LQCISD-Gleichungen auf die Transformation der Residuungleichungen selbst und die der Amplituden reduziert werden. Folglich muß gelten:

$$\langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \bar{\mathcal{V}}^{(s)} \rangle = \langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \mathbf{Q}^{(s)\dagger} \mathcal{V} \mathbf{Q} \rangle + \langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \mathbf{Q}^\dagger \mathcal{V} \mathbf{Q}^{(s)} \rangle + \langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \mathbf{Q}^\dagger \mathcal{C} (\mathbf{Q} \bar{\mathbf{T}} \mathbf{Q}^\dagger)^{(s)} \mathbf{Q} \rangle \quad (153)$$

Dabei bezeichnet  $\mathcal{C}$  den Vorfaktor zu den Amplituden  $\mathbf{T}$  in den QCISD-Gleichungen, wie er bereits bei der Ableitung der CP-QCISD-Gleichungen benötigt wurde (siehe Gl. 45, Seite 139). Das Auflösen von  $\mathbf{Q}$  und die alleinige Betrachtung der Terme, die von den Ableitungen der Überlappungsmatrix abhängig sind, liefert:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{X}^{(2)\dagger} \mathbf{S}^q \rangle &= \langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \mathbf{S}^q \mathbf{C}_v \mathcal{V} \mathbf{Q} \rangle + \langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \mathbf{Q}^\dagger \mathcal{V} \mathbf{C}_v^\dagger \mathbf{S}^q \rangle \\ &\quad + \langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \mathbf{Q}^\dagger \mathcal{C} \mathbf{C}_v^\dagger \mathbf{S}^q \bar{\mathbf{T}} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \rangle + \langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \mathbf{Q}^\dagger \mathcal{C} \mathbf{Q} \bar{\mathbf{T}} \mathbf{S}^q \mathbf{C}_v \mathbf{Q} \rangle \end{aligned} \quad (154)$$

Faßt man diese Gleichung zusammen und sortiert die Matrizen entsprechend um, so erhält man:

$$\langle \mathcal{X}^{(2)\dagger} \mathbf{S}^q \rangle = 2 \langle \mathbf{S}^q \mathbf{C}_v \mathcal{V} \mathbf{Q} \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \rangle + \langle \mathbf{S}^q \bar{\mathbf{T}} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{C} \mathbf{C}_v^\dagger \rangle + \langle \mathbf{S}^q \mathbf{C}_v \mathbf{Z}^\dagger \mathcal{C} \mathbf{Q} \bar{\mathbf{T}} \rangle \quad (155)$$



Die Besonderheit dieser Beziehung ist darin zu sehen, daß jeweils eine Paarmatrix in MO-Basis vorliegt, während die andere sich in der lokalen Basis befindet. In den letzten beiden Termen dieser Gleichung tritt ein Term  $\mathbf{Z}^\dagger \mathcal{C}$  auf, der über die CP-QCISD-Residuen nach Gleichung 91 vereinfacht werden kann.

$$\mathbf{Z}^\dagger \mathcal{C} = \mathbf{V}^\dagger - \tilde{\mathbf{K}}^\dagger \quad (156)$$

Daraus resultiert:

$$\langle \mathcal{X}^{(2)\dagger} \mathbf{S}^q \rangle = 2 \langle \mathbf{S}^q \mathbf{C}_v \mathcal{V} \mathbf{Q} \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \rangle + 2 \langle \mathbf{S}^q \bar{\mathbf{T}} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{V}^\dagger \mathbf{C}_v^\dagger \rangle - 2 \langle \mathbf{S}^q \bar{\mathbf{T}} \mathbf{Q}^\dagger \tilde{\mathbf{K}}^\dagger \mathbf{C}_v^\dagger \rangle \quad (157)$$

Definiert man nun die LQCISD- und CP-LQCISD-Residuumsmatrizen,  $\bar{\mathcal{V}}$  und  $\bar{\mathbf{V}}$  dergestalt, daß die Matrizen in der einen Dimension die volle Basis aufspannen, während sie in der Dimension auf die lokale Paardomäne beschränkt bleiben, so kann die letzte Gleichung umgeschrieben werden zu:

$$\langle \mathcal{X}^{(2)\dagger} \mathbf{S}^q \rangle = 2 \langle \mathbf{S}^q \mathbf{S}^{-1} \bar{\mathcal{V}}' \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \rangle + 2 \langle \mathbf{S}^q \mathbf{S}^{-1} \bar{\mathbf{V}}' \bar{\mathbf{T}}^\dagger \rangle - 2 \langle \mathbf{S}^q \mathbf{S}^{-1} \tilde{\mathbf{K}}' \bar{\mathbf{T}}^\dagger \rangle \quad (158)$$

Hierin soll ' die volle Dimension einer lokalen Paarmatrix kennzeichnen. Der letzte Term dieser Gleichung entfällt, wenn man die Abhängigkeit des LQCISD-Energieausdrucks von der Projektionsmatrix  $\mathbf{Q}$  betrachtet. Nach Gleichung 121 liefert die Energiegleichung einen Beitrag für die Paaranregungen:

$$\langle \tilde{\mathbf{K}} \bar{\mathbf{T}}^\dagger \rangle = \langle \mathbf{P}^\dagger \tilde{\mathbf{K}} \mathbf{P} \bar{\mathbf{T}}^\dagger \rangle \quad (159)$$

Daraus folgt ein Gradientenbeitrag:

$$\langle \mathcal{X}^{(1)\dagger} \mathbf{S}^q \rangle = \langle \mathbf{S}^q \mathbf{C}_v \mathbf{C}_v^\dagger \tilde{\mathbf{K}} \mathbf{P} \bar{\mathbf{T}}^\dagger \rangle + \langle \mathbf{P}^\dagger \tilde{\mathbf{K}} \mathbf{C}_v \mathbf{C}_v^\dagger \mathbf{S}^q \bar{\mathbf{T}}^\dagger \rangle \quad (160)$$

$$= 2 \langle \mathbf{S}^q \mathbf{S}^{-1} \tilde{\mathbf{K}}' \bar{\mathbf{T}}^\dagger \rangle \quad (161)$$

Faßt man nun die Beiträge, die aus den LQCISD-Residuungleichungen und aus der Energiegleichung resultieren, zusammen (i.e. Gleichungen 158 und 161), so erhält man schließlich ganz allgemein:

$$\langle \mathcal{X}^\dagger \mathbf{S}^q \rangle = 2 \langle \mathbf{S}^q \mathbf{S}^{-1} \bar{\mathcal{V}}' \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \rangle + 2 \langle \mathbf{S}^q \mathbf{S}^{-1} \bar{\mathbf{V}}' \bar{\mathbf{T}}^\dagger \rangle \quad (162)$$

Aufschlüsseln dieser verallgemeinerten Beziehung bezüglich der einzelnen Paare sowie der *Singles*- und *Doubles*-Beiträge liefert die Gleichung:

$$\mathcal{X}^\dagger = \sum_{ij} \mathbf{S}^{-1} \left[ 2 \left( \bar{\mathcal{V}}'^{ij} \bar{\mathbf{Z}}^{ji} + \bar{\mathbf{V}}'^{ij} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \right) + \delta_{ij} \left( \bar{\mathcal{V}}'^i \bar{\mathbf{z}}^{i\dagger} + \bar{\mathbf{v}}'^i \bar{\mathbf{t}}^{i\dagger} \right) \right] \quad (163)$$

Dieses ist der Zusatzterm zur Lagrange-Matrix, der im Fall der lokalen Theorie aus der Projektionsmatrix resultiert und zum Beitrag der Orbitale hinzuaddiert werden muß. Dabei muß beachtet werden, daß die Residuumsmatrizen, wie sie in den letzten beiden Gleichungen auftreten, eine besondere Behandlung verlangen. Die Residuumsmatrizen verschwinden zwar für den Bereich der Paardomäne, nicht jedoch außerhalb dieser. Nach Gleichung 163 müssen die Residuumsmatrizen in der einen Dimension den gesamten Raum aufspannen. Um diesen Beitrag zu erfassen, muß ein zusätzlicher Zyklus in den LQCISD- und CP-LQCISD-Iterationen mit entsprechend modifizierten Paardomänen durchlaufen werden. Diese Vorgehensweise ist auch für die Berechnung der LMP2-Gradienten notwendig und verhindert eine lineare Skalierung dieser Methoden, da die Paarmatrizen in der einen Dimension mit der Größe des Moleküls wachsen. Da die gegenwärtige Implementierung der LQCISD-Gradienten noch nicht die volle Effizienz der lokalen Methodik ausnutzt, konnte dieser Aspekt aber noch nicht detailliert untersucht werden.

Gleichung 163 ist die fundamentale Beziehung der lokalen QCISD-Gradiententheorie, die in der konventionellen Theorie nicht zum Tragen kommt. Ein analoger Ausdruck wird weiter unten für die Orbitalabhängigkeit der Projektionsmatrix  $\mathbf{Q}$  abgeleitet. Alle anderen Gleichungen können unmittelbar aus der konventionellen Theorie übernommen werden. Daher besteht die Möglichkeit, die LQCISD-Gradienten mit einem konventionellen Programm zu simulieren, sofern diese Zusatzterme berücksichtigt werden. Da man bei einer solchen Simulation vorzugsweise in der kanonischen Basis arbeiten wird, sollten die Zusatzterme auch Matrizen in kanonischer MO-Basis enthalten. Die äquivalente Beziehung zu Gleichung 163 lautet:

$$\sum_{ij} \langle \mathbf{C}_v [2 (\mathcal{V}^{ij} \mathbf{Z}^{ji} + \mathbf{V}^{ij} \mathbf{T}^{ji}) + \delta_{ij} (\nu^i \mathbf{z}^{i\dagger} + \mathbf{v}^i \mathbf{t}^{i\dagger})] \mathbf{C}_v^\dagger \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{S}}^{-1} \mathbf{S}^q \rangle \quad (164)$$

Bei der Verwendung dieser Gleichung kann ausgenutzt werden, daß die Residuumsmatrizen  $\mathcal{V}^{ij}$  und  $\mathbf{V}^{ij}$  in der kanonischen Basis nicht Null sind, da sie innerhalb der Simulation der lokalen Theorie lediglich für die Paardomäne Null werden müssen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Matrix  $\bar{\mathbf{S}}^{-1}$ , die durch das Einschieben einer lokalen Einheitsmatrix nach

$$\bar{\mathbf{S}}^{-1} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} = \mathbf{1} \quad (165)$$

Eingang in Gleichung 164 findet. Da sich die invertierte Überlappungsmatrix in der lokalen Basis befindet, ist sie zwangsläufig von der Domäne des Orbitalpaars  $ij$  abhängig und kann daher nicht aus der Summe über  $ij$  herausgezogen werden. Die folgenden Abschnitte zur LQCISD-Gradiententheorie sind bezüglich der Vorgehensweise völlig analog zur konventionellen Theorie. Jedoch sollen die expliziten Gleichungen der lokalen Theorie der Vollständigkeit halber abgeleitet werden.

### Der Beitrag des LQCISD-Z-Vektors zum Gradienten

Der Beitrag zum Gradienten bedingt durch den Term  $\langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \bar{\mathcal{V}}^{(a)} \rangle$  kann rein technisch betrachtet entweder, wie im vorigen Kapitel demonstriert, über den Zusammenhang zwischen der konventionellen und der lokalen Theorie abgeleitet oder aber völlig analog zum entsprechenden Ausdruck in der konventionellen Theorie erhalten werden. Es soll hier die zweite Vorgehensweise gewählt werden, um die Analogien zur konventionellen Theorie aufzuzeigen. Dabei muß man selbstverständlich von den LQCISD-Residuumsleichungen ausgehen, die nach Hampel und Werner<sup>224</sup> zu

$$\bar{\mathcal{V}}^{ij} = \bar{\mathbf{K}}^{ij} + \bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{D}}^{ij}) + \bar{\mathbf{S}} \sum_{kl} \alpha_{ij,kl} \bar{\mathbf{T}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} + \bar{\mathcal{G}}^{ij} + \bar{\mathcal{G}}^{j\dagger} \quad (166)$$

gegeben sind, wobei die abkürzenden Schreibweisen analog zu denen in den Gleichungen 57 bis 60 sind.

$$\alpha_{ij,kl} = K_{ij}^{kl} + \langle \bar{\mathbf{T}}^{ij} \bar{\mathbf{K}}^{lk} \rangle - \delta_{jl} \beta_{ki} - \delta_{ki} \beta_{lj} \quad (167)$$

$$\beta_{ki} = F_{ki} + \sum_l \langle \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{li} \rangle \quad (168)$$

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{G}}^{ij} = & \bar{\mathbf{S}} \left\{ \bar{\mathbf{t}}^i \bar{\mathbf{F}}^{j\dagger} - \sum_k \bar{\mathbf{t}}^k \bar{\mathbf{k}}^{ijk} + \bar{\mathbf{T}}^{ij} \left[ \bar{\mathbf{F}} - \sum_{kl} \left( \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \right) \bar{\mathbf{S}} \right] \right. \\ & + \sum_k \left[ \bar{\mathbf{T}}^{ik} \left( \bar{\mathbf{K}}^{kj} - \frac{1}{2} \bar{\mathbf{J}}^{kj} + \frac{1}{4} \sum_l \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lj} \bar{\mathbf{S}} \right) \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{2} \bar{\mathbf{T}}^{ki} \left( \bar{\mathbf{J}}^{kj} - \frac{1}{2} \sum_l \bar{\mathbf{K}}^{lk} \bar{\mathbf{T}}^{jl} \bar{\mathbf{S}} \right) - \bar{\mathbf{T}}^{kj} \left( \bar{\mathbf{J}}^{ki} - \frac{1}{2} \sum_l \bar{\mathbf{K}}^{lk} \bar{\mathbf{T}}^{il} \bar{\mathbf{S}} \right) \right] \right\} \quad (169) \end{aligned}$$

Für die *Singles* erhält man:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}^i = & \bar{\mathbf{f}}^i + \left( \bar{\mathbf{F}} - \sum_{kl} \left[ \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \right] \bar{\mathbf{S}} \right) \bar{\mathbf{t}}^i - \bar{\mathbf{S}} \sum_{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \bar{\mathbf{k}}^{\bar{k}li} \\ & + \sum_k \left[ \bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{T}}^{ik})^{(k)} + (\bar{\mathbf{K}}^{ik} - \bar{\mathbf{J}}^{ik} - \beta_{ik}) \bar{\mathbf{t}}^k + \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{\bar{k}ik} \left( \bar{\mathbf{f}}^k + \sum_l \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{t}}^l \right) \right] \quad (170) \end{aligned}$$

Bei der Betrachtung der Terme zu den Energiegradienten muß beachtet werden, daß die Beiträge zum Gradienten der Überlappungsmatrix herausgezogen wurden. Man kann den Term  $\langle \bar{\mathbf{Z}}^\dagger \bar{\mathcal{V}}^{(q)} \rangle$  somit formal als

$$\begin{aligned} & \sum_{ij} \langle \bar{\mathbf{Z}}^{ji} \bar{\mathcal{V}}^{ij,(q)} \rangle + \sum_i \langle \bar{\mathbf{z}}^{i\dagger} \bar{\mathcal{V}}^{i,(q)} \rangle = \langle \bar{\mathbf{F}}^{(q)} \bar{\mathbf{A}} \rangle + \sum_i \langle \bar{\mathbf{f}}^{i,(q)\dagger} \bar{\mathbf{a}}^i \rangle \\ & + \sum_{ij} \left[ F_{ij}^{(q)} a_{ij} + \langle \bar{\mathbf{J}}^{ij,(q)} \bar{\mathbf{B}}^{ji} \rangle + \langle \bar{\mathbf{K}}^{ij,(q)} \bar{\mathbf{C}}^{ji} \rangle + \langle \bar{\mathbf{Z}}^{ji} \bar{\mathbf{K}}^{(q)} (\bar{\mathbf{D}}^{ij}) \rangle + \bar{\mathbf{z}}^{i\dagger} \bar{\mathbf{K}}^{(q)} (\bar{\mathbf{T}}^{ij})^{(j)} \right. \\ & \left. + \sum_k \left( \langle \bar{\mathbf{k}}^{ijk,(q)\dagger} \bar{\mathbf{c}}^{ijk} \rangle + \sum_l K_{kl}^{ij,(q)} c_{kl}^{ij} \right) \right] \end{aligned} \quad (171)$$

schreiben. Der Hauptunterschied zwischen dieser Gleichung und Gleichung 62 besteht in den Vorfaktoren der Fock-Matrix-Gradienten und den Vorfaktoren der Ableitungen der internen Austauschmatrizen. Wie oben bereits angemerkt, erhält man in der konventionellen Theorie unterschiedliche Blöcke (intern-intern, intern-extern, ...) für die Vorfaktoren in MO-Basis. Das ist in der projizierten AO-Basis natürlich nicht möglich, weshalb jeweils drei Fälle unterschieden werden müssen. Das kann auch vom Transformationsverhalten der drei Terme her verstanden werden: Während der extern-externe Block ausschließlich mit  $\mathbf{P}$  transformiert wird, wird der extern-interne Block mit  $\mathbf{P}$  und  $\mathbf{L}$  transformiert und der intern-interne Block nur mit  $\mathbf{L}$ . Für die drei Vorfaktoren der Fock-Matrix erhält man somit:

$$a_{ij} = - \sum_k \langle \bar{\mathbf{T}}^{ik} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{kj} \bar{\mathbf{S}} + \bar{\mathbf{T}}^{jk} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{ki} \bar{\mathbf{S}} \rangle - \frac{1}{2} [\bar{\mathbf{z}}^{i\dagger} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{t}}^j + \bar{\mathbf{t}}^{i\dagger} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{z}}^j] \quad (172)$$

$$\bar{\mathbf{a}}^i = \sum_j [\bar{\mathbf{Z}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{t}}^j + \bar{\mathbf{T}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{z}}^j] + \frac{1}{2} \bar{\mathbf{z}}^i \quad (173)$$

$$\bar{\mathbf{A}} = \sum_{ij} (\bar{\mathbf{Z}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{ji} + \bar{\mathbf{T}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{ji}) + \frac{1}{2} \sum_i [\bar{\mathbf{z}}^i \bar{\mathbf{t}}^{i\dagger} + \bar{\mathbf{t}}^i \bar{\mathbf{z}}^{i\dagger}] \quad (174)$$

Als einzigen Unterschied zu den Gleichungen 67 - 69 enthalten diese Ausdrücke hier die Überlappungsmatrix und sind in projizierter AO-Basis formuliert. Für die Vorfaktoren der Coulomb-Integrale erhält man wiederum die Matrizen  $\bar{\mathbf{B}}^{ij}$ , die entsprechend der Symmetrie der Matrizen  $\bar{\mathbf{J}}^{ij}$  symmetrisiert werden müssen.

$$\bar{\mathbf{B}}^{ij} = -2 \sum_k (\bar{\mathbf{Z}}^{ik} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{kj} + \bar{\mathbf{T}}^{kj} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{ik}) - \bar{\mathbf{z}}^i \bar{\mathbf{t}}^{j\dagger} \quad (175)$$

Der Vorfaktor der Austauschmatrizen splittet sich ebenso wie der der Fock-Matrix in drei Teile, die in den folgenden Gleichungen angegeben sind.

$$c_{kl}^{ij} = \langle \bar{\mathbf{Z}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \bar{\mathbf{S}} \rangle \quad (176)$$

$$\begin{aligned}
\bar{\mathbf{C}}^{ij} &= \bar{\mathbf{Z}}^{ij} + \sum_{kl} \langle \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{lk} \rangle \bar{\mathbf{T}}^{kl} - \sum_k \bar{\mathbf{T}}^{ik} \left( \langle \bar{\mathbf{z}}^{k\dagger} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{t}}^j \rangle + 2 \sum_l \langle \bar{\mathbf{Z}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{lj} \bar{\mathbf{S}} \rangle \right) \\
&\quad - \bar{\mathbf{T}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \left( 2 \sum_{kl} \bar{\mathbf{Z}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{lk} + \sum_k \bar{\mathbf{z}}^k \bar{\mathbf{t}}^{k\dagger} \right) + 2 \sum_k \bar{\mathbf{T}}^{ik} \bar{\mathbf{S}} \left( \bar{\mathbf{Z}}^{kj} + \bar{\mathbf{z}}^k \bar{\mathbf{t}}^{j\dagger} \right) \\
&\quad + \sum_{kl} \left[ \bar{\mathbf{T}}^{ik} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{lj} - \frac{1}{2} \bar{\mathbf{T}}^{jk} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{li} + \bar{\mathbf{T}}^{kj} \bar{\mathbf{S}} \left( \bar{\mathbf{Z}}^{lk} + \frac{1}{2} \bar{\mathbf{Z}}^{kl} \right) \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{il} \right] \\
&\quad - \sum_k \left( \bar{\mathbf{T}}^{jk} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{z}}^k \right) \bar{\mathbf{t}}^{i\dagger} + 2 \bar{\mathbf{t}}^i \bar{\mathbf{z}}^{j\dagger} \tag{177}
\end{aligned}$$

$$\bar{\mathbf{c}}^{ijk} = -\bar{\mathbf{Z}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{t}}^k - \frac{1}{2} \bar{\mathbf{T}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{z}}^k \tag{178}$$

Es ist erkennbar, daß alle hier berechneten effektiven Dichtematrizen keine zusätzlichen Terme enthalten, sondern lediglich die Überlappungsmatrix berücksichtigt werden muß. Damit sind diese Größen unmittelbar zugänglich, sobald die CP-LQCISD-Gleichungen gelöst wurden. Mit der Kenntnis der hier abgeleiteten effektiven Dichtematrizen kann der zweite Term aus Gleichung 148 direkt berechnet werden, setzt jedoch die Kenntnis der Z-Vektoren aus den CP-LQCISD-Gleichungen voraus, die im kommenden Abschnitt hergeleitet werden sollen.

### Die CP-LQCISD-Gleichungen

Um die CP-LQCISD-Gleichungen zu erhalten, müssen die Ableitungen der LQCISD-Residuumsleichungen wiederum in zwei Teile zerlegt werden, wovon der eine Ausdruck all diejenigen Terme enthält, die von  $\bar{\mathbf{T}}^q$  bzw.  $\bar{\mathbf{t}}^q$  abhängig sind und der andere alle von diesen Größen unabhängigen Terme zusammenfaßt. Der Vorfaktor der Ableitungen der Amplituden ergibt schließlich nach Multiplikation mit  $\bar{\mathbf{Z}}^{ji}$  bzw.  $\bar{\mathbf{z}}^i$  den Hauptbeitrag zu den CP-LQCISD-Gleichungen. Im folgenden sollen nur die Ergebnisse, die sich für die CP-LQCISD-Residuumsleichungen ergeben, angegeben werden, da eine Vielzahl von Termen die Herleitung sehr lang macht. Eine Liste aller Beiträge, wie sie aus den LQCISD-Gleichungen resultieren, ist in Anhang A.4 (Seite 181) gegeben. Die Residuumsleichung für Paare ist durch

$$\begin{aligned}
\bar{\mathbf{V}}^{ij} &= \bar{\mathbf{K}} (\bar{\mathbf{Z}}^{ij} + \bar{\mathbf{E}}^{ij} + \bar{\mathbf{E}}^{ji\dagger}) + \sum_{kl} \left[ \alpha_{kl,ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} + \langle \bar{\mathbf{Z}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \bar{\mathbf{S}} \rangle \bar{\mathbf{K}}^{lk} \right] \\
&\quad + \bar{\mathbf{G}}^{ij} + \bar{\mathbf{G}}^{ji\dagger} \tag{179}
\end{aligned}$$

gegeben, wobei  $\bar{\mathbf{G}}^{ij}$  als

$$\bar{\mathbf{G}}^{ij} = \left[ \bar{\mathbf{F}} - \left( \sum_{kl} \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \right) \bar{\mathbf{S}} \right] \bar{\mathbf{Z}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} + \left( 1 - \frac{1}{2} \tau_{ij} \right) \left[ \bar{\mathbf{f}}^i + \sum_l \bar{\mathbf{K}}^{il} \bar{\mathbf{t}}^l \right] \bar{\mathbf{z}}^{j\dagger} \bar{\mathbf{S}} \tag{180}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \sum_k \left( \bar{\mathbf{k}}^{ijk} \bar{\mathbf{z}}^{k\dagger} \right) \bar{\mathbf{S}} - \bar{\mathbf{S}} \left[ \sum_{kl} \left( \bar{\mathbf{z}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{lk} + \frac{1}{2} \delta_{kl} \bar{\mathbf{z}}^l \bar{\mathbf{t}}^{l\dagger} \right) \right] \bar{\mathbf{K}}^{ij} \\
& - \sum_{kl} \left( \langle \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{ki} \rangle + \frac{1}{2} \delta_{kl} \langle \bar{\mathbf{z}}^{i\dagger} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{t}}^l \rangle \right) \bar{\mathbf{K}}^{lj} \\
& + (2 - \tau_{ij}) \bar{\mathbf{S}} \sum_k \bar{\mathbf{Z}}^{ik} \left( \bar{\mathbf{K}}^{kj} - \frac{1}{2} \bar{\mathbf{J}}^{kj} + \frac{1}{2} \bar{\mathbf{S}} \sum_l \bar{\mathbf{T}}^{kl} \bar{\mathbf{K}}^{lj} \right) \\
& + \sum_k \left[ \left( \sum_l \bar{\mathbf{K}}^{lj} \bar{\mathbf{T}}^{kl} \right) \bar{\mathbf{S}} - \bar{\mathbf{J}}^{jk} \right] \left( \bar{\mathbf{Z}}^{ik} + \frac{1}{2} \bar{\mathbf{Z}}^{ki} \right) \bar{\mathbf{S}}
\end{aligned}$$

definiert ist. Die entsprechende Gleichung für die *Singles* lautet:

$$\begin{aligned}
\bar{\mathbf{v}}^i &= \left[ \bar{\mathbf{F}} - \left( \sum_{kl} \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \right) \bar{\mathbf{S}} \right] \bar{\mathbf{z}}^i + 2\bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{Z}}^{ij})^{(j)} - 2\bar{\mathbf{S}} \sum_{kl} \bar{\mathbf{Z}}^{lk} \bar{\mathbf{k}}^{kli} \\
& + \sum_j \left[ 2\bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{ij} \bar{\mathbf{f}}^j + (2\bar{\mathbf{K}}^{ij} - \bar{\mathbf{J}}^{ij}) \bar{\mathbf{z}}^j - \beta_{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{z}}^j \right] + \sum_l \left( \sum_k \bar{\mathbf{K}}^{ik} \bar{\mathbf{T}}^{kl} \right) \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{z}}^l
\end{aligned} \tag{181}$$

Die Ähnlichkeit dieser Gleichungen für die lokale Theorie mit den Gleichungen 98 bis 103 ist unverkennbar, was an sich auch erwartet werden mußte.

### Beiträge zu den LQCISD-Gradienten bedingt durch die Orbitalabhängigkeit der Projektionsmatrix

Der Beitrag zu  $\mathcal{N}$ , der aus der Orbitalabhängigkeit der Projektionsmatrix  $\mathbf{Q}$  resultiert, i.e.  $\mathcal{N}^Q$  kann völlig analog zu den Überlegungen abgeleitet werden, die in dem Kapitel über den Zusatzterm zur Lagrange-Matrix getroffen wurden (vgl. Gleichungen 149 bis 165). Es soll hier nur zusammenfassend das Endergebnis angegeben werden:

$$\langle \mathcal{N}^{Q\dagger} \mathbf{U}^q \rangle = 4 \langle \mathbf{C}_v^\dagger \bar{\mathbf{V}}^{\dagger} \bar{\mathbf{Z}} \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{U}^q \rangle + 4 \langle \mathbf{C}_v^\dagger \bar{\mathbf{V}}^{\dagger} \bar{\mathbf{T}} \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{U}^q \rangle \tag{182}$$

Auftrennen in die einzelnen Beiträge ergibt in Analogie zu den oben angegebenen Beziehungen:

$$\mathcal{N}^{Q\dagger} = \mathbf{C}_v^\dagger \sum_{ij} \left[ 4 \left( \bar{\mathbf{v}}'^{ij} \bar{\mathbf{Z}}^{ji} + \bar{\mathbf{V}}'^{ij} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \right) + 2\delta_{ij} \left( \bar{\mathbf{v}}'^i \bar{\mathbf{z}}^{i\dagger} + \bar{\mathbf{v}}'^i \bar{\mathbf{t}}^{i\dagger} \right) \right] \mathbf{S} \mathbf{C} \tag{183}$$

Allerdings sind darüber nur die Beiträge erfaßt, die aus  $\mathbf{Q}$  resultieren, wohingegen nach

$$\mathbf{P} = \mathbf{C}_v \mathbf{Q} \tag{184}$$

die Projektionsmatrix der lokalen Basis eine doppelte Abhängigkeit von den MO-Koeffizienten aufweist. Dieser zweite Beitrag wurde bislang nicht berücksichtigt,

muß aber natürlich völlig identisch zum Beitrag der konventionellen Theorie in kanonischer MO-Basis sein, da in der lokalen Theorie nur die Transformation mit  $\mathbf{Q}$  hinzukommt. Das soll an der Betrachtung eines einzelnen Term aus der Energiegleichung demonstriert werden. Es gilt:

$$\sum_{ij} \langle \tilde{\mathbf{K}}^{ij} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \rangle = \sum_{ij} \langle \mathbf{P}^\dagger \tilde{\mathbf{K}}^{ij} \mathbf{P} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \rangle \quad (185)$$

$$= \sum_{ij} \langle \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{C}_v^\dagger \tilde{\mathbf{K}}^{ij} \mathbf{C}_v \mathbf{Q} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \rangle \quad (186)$$

Für die Betrachtung der Orbitalableitungen soll an dieser Stelle nur die Ableitung der externen MOs berücksichtigt werden.

$$\sum_{ij} \left[ \langle \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{C}_v^{q\dagger} \tilde{\mathbf{K}}^{ij} \mathbf{C}_v \mathbf{Q} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \rangle + \langle \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{C}_v^\dagger \tilde{\mathbf{K}}^{ij} \mathbf{C}_v^q \mathbf{Q} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \rangle \right] = 2 \sum_{ij} \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \tilde{\mathbf{K}}^{ij} \mathbf{Q} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \mathbf{Q}^\dagger \rangle \quad (187)$$

$$= 2 \sum_{ij} \langle \mathbf{U}^{q\dagger} \tilde{\mathbf{K}}^{ij} \mathbf{T}^{ji} \rangle \quad (188)$$

Der letzte Ausdruck ist identisch mit dem in den Gleichungen 78 und 80 der kanonischen QCISD-Gradiententheorie. Daher besteht der fehlende Term zu  $\mathcal{N}^\dagger$  einfach aus den Beiträgen der kanonischen Theorie, die sich aus den Orbitalen des externen Raums ergeben. Somit ergibt sich ein Gesamtausdruck für  $\langle \mathcal{N}^\dagger \mathbf{U}^q \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{N}^\dagger \mathbf{U}^q \rangle &= \left\langle \mathbf{C}_v^\dagger \sum_{ij} \left[ 4 \left( \bar{\mathbf{V}}'^{ij} \bar{\mathbf{Z}}^{ji} + \bar{\mathbf{V}}'^{ij} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \right) + 2\delta_{ij} \left( \bar{\mathbf{V}}'^i \bar{\mathbf{Z}}^{i\dagger} + \bar{\mathbf{v}}'^i \bar{\mathbf{t}}^{i\dagger} \right) \right] \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{U}^q \right\rangle \\ &+ 2 \left[ \langle \mathbf{t} \mathbf{F} \mathbf{U}^q \rangle + \sum_{ij} \langle \mathbf{T}^{ij} \tilde{\mathbf{K}}^{ji} \mathbf{U}^q \rangle + \langle \mathbf{A} \mathbf{F} \mathbf{U}^q \rangle \right] \\ &+ 2 \sum_{ij} \left[ \langle \mathbf{B}^{ij} \mathbf{J}^{ji} \mathbf{U}^q \rangle + \langle \mathbf{C}^{ij} \mathbf{K}^{ji} \mathbf{U}^q \rangle + \langle \mathbf{Z}^{ij} \mathbf{K}(\mathbf{D}^{ji}) \mathbf{U}^q \rangle \right] \\ &+ 2 \sum_{ij} \langle \mathbf{D}^{ij} \mathbf{K}(\mathbf{Z}^{ji}) \mathbf{U}^q \rangle + \sum_{ij} \langle \tilde{\mathbf{T}}^{ij} \mathbf{K}(\mathbf{E}^{ji} + \mathbf{E}^{ij\dagger}) \mathbf{U}^q \rangle \\ &+ \sum_{ij} \langle (\mathbf{E}^{ji} + \mathbf{E}^{ij\dagger}) \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij}) \mathbf{U}^q \rangle \end{aligned} \quad (189)$$

An dieser Stelle muß berücksichtigt werden, daß die Matrizen  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}^{ij}$  und  $\mathbf{C}^{ij}$  nicht diejenigen aus der kanonischen Theorie bezeichnen, sondern die lokalen Größen, die in die MO-Basis transformiert wurden. Wurden ursprünglich drei Matrizen als Vorfaktoren der einzelnen Blöcke der Fock-Matrix und der internen Austauschintegrale gebildet, so können sie hier wieder zusammengezogen werden. Da man rechen-technisch gesehen die Paarmatrizen nicht in der MO-Basis abspeichern möchte, genügt

es, wenn man die Integralmatrizen in der MO-Basis berechnet und die Amplituden, Z-Vektoren und effektiven Dichtematrizen in lokaler Basis behält und bei Bedarf mit  $\mathbf{Q}$  in die MO-Basis transformiert.

Der einzige noch fehlende Beitrag ist der, der die Geometrieabhängigkeit der internen bzw. lokalisierten Orbitale erfaßt, d.h.  $\mathcal{Y}$ . Auch  $\mathcal{Y}$  kann einfach aus der konventionellen QCISD-Gradiententheorie erhalten werden, wenn man  $\mathbf{U}^q$  durch  $\mathbf{L}^q$  ersetzt. Das ist ohne weiteres einsichtig, da in der lokalen Theorie die internen Orbitale  $\mathbf{C}_o$  lediglich durch  $\mathbf{L}$  ersetzt wurden. Damit erhält man für  $\mathcal{Y}^{(1)}$  und  $\mathcal{Y}^{(2)}$ :

$$\mathcal{Y}_{\mu i}^{(1)} = 2 \left[ \mathbf{F} \mathbf{P} \bar{\mathbf{t}} + 2 \mathbf{G}(\mathbf{t}) \mathbf{L} + \sum_{ij} \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ij}) \mathbf{L} \right]_{\mu i} \quad (190)$$

$$\mathcal{Y}_{\mu i}^{(2)} = 2 \sum_{ij} \left[ (\mathbf{J}(\mathbf{B}^{ij}) + \mathbf{K}(\mathbf{C}^{ij}) + 2 \mathbf{G}(\mathbf{A})) \mathbf{L} \right]_{\mu i} \quad (191)$$

Auch hier gilt das oben Gesagte: Die effektiven Dichtematrizen können wieder zu einer Matrix zusammengezogen werden, die in diesem Fall aber in AO-Basis vorliegt. Das bedeutet, daß sich z.B.  $\mathbf{A}$  aus  $\bar{\mathbf{A}}$ ,  $\bar{\mathbf{a}}$  und  $a_{ij}$  zusammensetzt, d.h.:

$$A_{\mu\nu} = (\mathbf{P} \bar{\mathbf{A}} \mathbf{P}^\dagger)_{\mu\nu} + (\mathbf{P} \bar{\mathbf{a}} \mathbf{L}^\dagger)_{\mu\nu} + \sum_{ij} L_{\mu i} a_{ij} L_{\nu j} \quad (192)$$

Nachdem nun alle Größen, i.e.  $\mathcal{X}$ ,  $\mathcal{Y}$  und  $\mathcal{N}$ , definiert wurden, kann der Beitrag zum Energiegradienten unmittelbar berechnet werden. Die entsprechenden Gleichungen sind im nächsten Unterkapitel angegeben.

### Die Beiträge zu den LQCISD-Energiegradienten

Berücksichtigt man, daß sich die Energiegradienten sowohl aus einem SCF- als auch einem LQCISD-Anteil zusammensetzen, so ergibt sich wiederum ganz allgemein ein Ausdruck der Form:

$$E_{HF}^q + E^q = \sum_{\mu\nu} (\lambda_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^q + \gamma_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^q) + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu,\rho\sigma}(\mu\nu|\rho\sigma)^q \quad (193)$$

Diese Gleichung ist in der AO-Basis formuliert, da rechentechnisch gesehen die Integralgradienten letztendlich auch in der AO-Basis zur Verfügung gestellt werden. In vollständiger Analogie zum konventionellen Verfahren erhält man:

$$\gamma_{\mu\nu} = \left( \frac{1}{2} \mathbf{D}^{SCF} + \mathbf{A} + 2\mathbf{t} + \mathbf{M} \right)_{\mu\nu} \quad (194)$$



Hierin ist  $\mathbf{M}$  die Matrixdarstellung des Vektors  $\mathbf{m}$  in AO-Basis, der sich als Lösung der CPHF-Gleichungen ergibt und  $\mathbf{Z}^{orb}$  bzw.  $\mathbf{z}$  in der konventionellen Theorie entspricht.  $\mathbf{t}$  sind die in die AO-Basis transformierten LQCISD-Amplituden der *Singles* in Matrixform. Da alle Beiträge von  $\mathbf{S}^q$  aus  $\langle \bar{\mathbf{z}}^\dagger \bar{\nu}^{(q)} \rangle$  herausgezogen wurden, setzt sich  $\lambda$  lediglich aus  $\langle \mathbf{b}^\dagger \mathbf{s}^q \rangle$  und  $\langle \mathbf{m}^\dagger \mathbf{g}^{(q)} \rangle$  zusammen.

$$\langle \mathbf{m}^\dagger \mathbf{g}^{(q)} \rangle \rightarrow \left( \mathbf{C}_v \mathbf{M} \mathbf{F} \mathbf{C}_v^\dagger + \mathbf{C}_v \mathbf{F} \mathbf{M} \mathbf{C}_o^\dagger + 4 \mathbf{D}^v \mathbf{G}(\mathbf{M}) \mathbf{D}^{SCF} \right)_{\mu\nu} \quad (195)$$

$$\langle \mathbf{b}^\dagger \mathbf{s}^q \rangle \rightarrow B_{\mu\nu} \quad (196)$$

In der letzten Beziehung kennzeichnet  $\mathbf{B}$  die Matrixdarstellung des Vektors  $\mathbf{b}$ , der die Beiträge der Energie-, LQCISD- und CPL-Gleichungen zu den Ableitungen der Überlappingsintegrale zusammenfaßt. Der Vorfaktor zu  $S_{\mu\nu}^q$  ist unter Berücksichtigung des SCF-Anteils damit gegeben als:

$$\lambda_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \left( \mathbf{C}_v \mathbf{M} \mathbf{F} \mathbf{C}_v^\dagger + \mathbf{C}_v \mathbf{F} \mathbf{M} \mathbf{C}_o^\dagger + 4 \mathbf{D}^v \mathbf{G}(\mathbf{M}) \mathbf{D}^{SCF} - 2 \mathbf{B} + 4 \mathbf{C}_o \epsilon \mathbf{C}_o^\dagger \right)_{\mu\nu} \quad (197)$$

Der aufwendigste Beitrag ergibt sich erwartungsgemäß für die 2-Elektronen-Integrale. Die Ableitung der einzelnen Beiträge ist in Anhang A.5 gegeben und es soll hier nur das Endergebnis vorgestellt werden:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mu\nu,\rho\sigma} &= D_{\rho\sigma}^{SCF} \gamma_{\mu\nu} - \frac{1}{2} D_{\mu\rho}^{SCF} \gamma_{\nu\sigma} \\ &+ \sum_{ij} \left[ (\tilde{T}_{\mu\rho}^{ij} + C_{\mu\rho}^{ij}) L_{\nu i} L_{\sigma j} + \tilde{T}_{\mu\rho}^{ij} z_\nu^i L_{\sigma j} \right. \\ &\left. + B_{\mu\nu}^{ij} L_{\rho i} L_{\sigma j} + M_{\mu\rho}^{ij} D_{\nu\sigma}^{j i} \right] \end{aligned} \quad (198)$$

Auch hier ist die Analogie zu dem Ausdruck der konventionellen QCISD-Gradiententheorie erkennbar, wobei  $\Gamma$  in beiden Fällen die Symmetrie der 2-Elektronen-Integrale widerspiegelt.

### 3.6 Ein Vergleich QCISD- und LQCISD-berechneter Geometrien und Frequenzen

In Kapitel 3.4 wurde im Rahmen der (L)MP2-Methodik der Einfluß der lokalen Näherungen auf Geometrieparameter und harmonische Schwingungsfrequenzen untersucht. Die im vorangegangenen Kapitel abgeleitete LQCISD-Gradiententheorie erlaubt prinzipiell eine analoge Studie auf (L)QCISD-Niveau. Allerdings müssen die gleichen Effekte erwartet werden, wie sie für die LMP2-Theorie beobachtet wurden. QCISD- und LQCISD-Testrechnungen an mehreren Molekülen bestätigen diese Vermutung. Das heißt insbesondere, daß die lokale Theorie bei Verwendung kleinerer Basissätze (z.B. cc-pVDZ) Bindungen etwas länger vorhersagt als konventionelle QCISD-Rechnungen. Um an dieser Stelle nicht die Diskussion des Kapitels 3.4 (siehe S. 121) zu wiederholen, sollen hier besonders korrelationsempfindliche Strukturen näher untersucht werden. Als korrelationsempfindliche Strukturen werden im Zusammenhang mit den vorgestellten Gradiententheorien solche verstanden, deren Geometrieparameter nur sehr schlecht auf HF- und (L)MP2-Niveau reproduziert werden. Beispiele hierfür findet man vor allem bei Heterocyclen. Exemplarisch wurden 5*H*-Tetrazol, 1,2,5-Oxadiazol-2-oxid (Furoxan) und 2-Nitro-2*H*-tetrazol ausgewählt. Die Gemeinsamkeit aller drei Moleküle besteht darin, daß eine Bindung zwischen zwei Heteroatomen extrem abhängig vom Niveau der Rechnung ist. Studien an diesen Molekülen haben zudem gezeigt, daß es die dynamische Korrelation ist, die den Effekt verursacht und nicht, wie man erwarten würde, die statische. Insofern sollte man auch eine verstärkte Basissatzabhängigkeit erwarten, jedoch ist diese geringer als man erwarten würde. In energetischer Hinsicht ist es wichtiger, höhere Korrelationsbeiträge über das QCISD- oder CCSD-Verfahren zu berücksichtigen als eine größere Basis zu verwenden. Bei den korrelationsempfindlichen Bindungen handelt es sich im Fall des 5*H*-Tetrazols um die N-N-Einfachbindung, beim 1,2,5-Oxadiazol-2-oxids um die endocyclische N<sup>+</sup>-O-Bindung, und in der Nitroverbindung um die exocyclische N-N-Bindung zur Nitrogruppe. Tabelle 3.18 zeigt die Empfindlichkeit der kritischen Bindungslängen dieser Moleküle. Die interessantesten Fragen sind nun die, inwieweit erstens QCISD-Gradienten in der Lage sind, die kritischen Bindungslängen quantitativ vorherzusagen und zweitens, ob die lokalen Näherungen

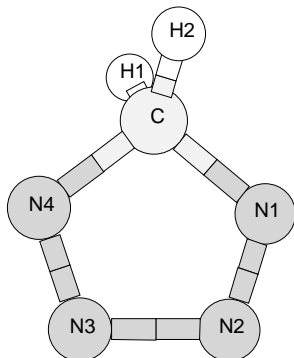
Tabelle 3.18: Die Abhängigkeit ausgewählter Geometrieparameter (in Å) korrelationsempfindlicher Strukturen von der Rechenmethode.

Methode	Basis	N-N <sup>a</sup>	N <sup>+</sup> -O <sup>b</sup>	N-N <sup>c</sup>
RHF	cc-pVDZ	1.475	1.333	1.401
MP2	cc-pVDZ	2.184	1.511	1.523
QCISD	cc-pVDZ	1.676	1.442	1.467
B3-LYP	cc-pVDZ	1.847	1.464	1.494
Exp. <sup>d</sup>			1.441	

<sup>a</sup> N-N-Einfachbindung des 5*H*-Tetrazols. <sup>b</sup> Endocyclische N<sup>+</sup>-O-Bindung des 1,2,5-Oxadiazol-2-oxids. <sup>c</sup> Exocyclische N-N-Bindung des 2-Nitro-2*H*-tetrazols. <sup>d</sup> Entnommen Referenz [276].

stärkeren Einfluß auf diese Sonderfälle haben als auf die anderen, unkritischen Bindungen der Moleküle. Obwohl es zu allen drei Strukturen quantenchemische Studien gibt,<sup>143,277,278</sup> existiert eine Röntgenstruktur leider nur für das N-Oxid.<sup>276</sup> Für dieses Molekül stimmt das QCISD-Ergebnis am besten mit dem experimentellen Wert überein. Betrachtet man die QCISD-Bindungslängen als die zuverlässigsten Werte, so ist erkennbar, daß das B3-LYP-Dichtefunktional bereits eine deutlich bessere Beschreibung der molekularen Geometrien liefert als z.B. MP2. Allerdings kommt auch hier der allgemeine Trend der DFT-Methoden zum Tragen, daß Bindungen in der Regel zu lang vorhergesagt werden (siehe Kapitel 2). Das gilt insbesondere für die N-N-Einfachbindung des 5*H*-Tetrazols, die um 0.171 Å von dem QCISD-Wert abweicht. Ein Vergleich der QCISD- und LQCISD-Strukturparameter dieser drei Strukturen ist in den Tabellen 3.19 bis 3.21 zusammengestellt. Für das 1,2,5-Oxadiazol-2-oxid und das 2-Nitro-2*H*-tetrazol ist der Einfluß der lokalen Näherungen minimal. Selbst für die extrem korrelationsempfindlichen Bindungslängen können keine nennenswerten Einflüsse festgestellt werden, was die Zuverlässigkeit der lokalen Methoden unterstreicht. Bemerkenswert ist lediglich, daß die N<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>-Bindungslänge des 1,2,5-Oxadiazol-2-oxids durch die lokalen Näherungen verkürzt wurde und nicht, wie man erwarten sollte, verlängert. Allerdings ist der Unterschied nicht groß genug, um ihm Bedeutung beizumessen.

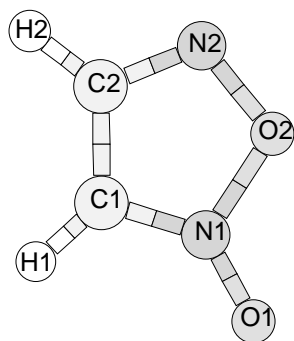
Tabelle 3.19: Ein Vergleich der QCISD- und LQCISD/cc-pVDZ-Geometrieparameter des 5*H*-Tetrazols.



r	QCISD	LQCISD	∠	QCISD	LQCISD
C-N <sub>1</sub>	1.474	1.479	C-N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	111.8	112.3
N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	1.221	1.218	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	105.7	105.2
N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	1.676	1.709	N <sub>1</sub> -C-N <sub>4</sub>	105.0	105.0
C-H <sub>1</sub>	1.102	1.103	N <sub>1</sub> -C-H <sub>1</sub>	110.5	110.5

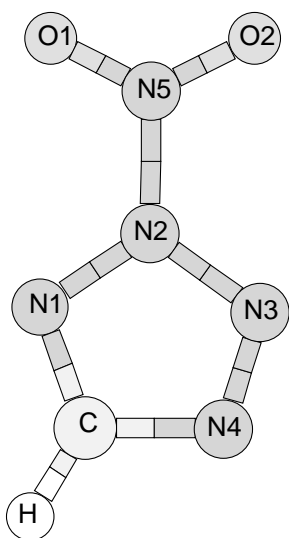
Anders sieht es beim 5*H*-Tetrazol aus: Die kritische N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>-Bindung wird durch die lokalen Näherungen um 0.033 Å verlängert. Das ist die größte Geometriebeeinflussung, die für die lokalen Methoden beobachtet wurde. Eine Analyse der Orbitaldomänen ergab zudem, daß diese die Symmetrie des Moleküls widerspiegeln und die Paardomäne für die N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>-Bindung alle vier Stickstoffatome enthält. In Kapitel 3.4 wurde festgestellt, daß die Unterschiede zwischen konventionell und lokal berechneten Bindungslängen für große Basissätze sehr klein werden. Unter der Annahme, daß die gewählte cc-pVDZ-Basis noch zu klein ist, um ausreichend dynamische Korrelation für eine angemessene Beschreibung der Bindung zu erfassen, wurden Vergleichsrechnungen mit einer cc-pVTZ-Basis durchgeführt. Die Ergebnisse sind bemerkenswert. Die kritische N-N-Bindung wird durch beide QCISD-Verfahren merklich verkürzt. Für die konventionelle Methode liegt der Abstand bei 1.615 Å, während er für LQCISD bei 1.624 Å liegt. Insofern führt auch hier die größere Basis zu einer deutlichen Annäherung der beiden Verfahren. Alle anderen cc-pVTZ-Bindungslängen unterscheiden sich bezüglich der lokalen Näherungen um weniger als 0.004 Å und relativ zur kleineren cc-pVDZ-Basis um weniger als 0.014 Å, was im Bereich der normalerweise beobachteten Größenordnungen liegt. Der Effekt von *Triples*-Korrekturen auf die N-N-Bindung wäre ebenfalls sehr interessant zu untersuchen, hätte jedoch eine Optimierung des Moleküls mit numerischen Gradienten erfordert, die außerhalb der rechentechnischen Möglichkeiten lag. Für das 1,2,5-Oxadiazol-2-oxid haben die lokalen Näherungen bei Verwendung einer cc-pVTZ-

Tabelle 3.20: Ein Vergleich der QCISD- und LQCISD/cc-pVDZ-Geometrieparameter des 1,2,5-Oxadiazol-2-oxids.



r	QCISD	LQCISD	$\angle$	QCISD	LQCISD
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.428	1.430	C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	135.3	135.2
C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	1.332	1.333	C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	106.7	106.8
C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	1.323	1.313	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	111.4	111.5
N <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	1.442	1.441	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	128.2	128.2
N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1.370	1.373	C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	106.6	106.6
N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.219	1.220	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	106.5	106.4
C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	1.086	1.087	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	133.1	133.2
C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	1.090	1.091	N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>	108.7	108.7
			O <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	118.0	117.9
			H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	120.4	120.3
			H <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	120.4	120.4

Tabelle 3.21: Ein Vergleich der QCISD- und LQCISD/cc-pVDZ-Geometrieparameter des 2-Nitro-2*H*-tetrazols.



r	QCISD	LQCISD	$\angle$	QCISD	LQCISD
C-N <sub>1</sub>	1.327	1.328	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	116.0	116.1
C-N <sub>4</sub>	1.376	1.377	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> -N <sub>5</sub>	122.0	122.0
N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	1.332	1.333	N <sub>1</sub> -C-N <sub>4</sub>	113.2	113.3
N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	1.337	1.338	N <sub>1</sub> -C-H	123.2	123.2
N <sub>3</sub> -N <sub>4</sub>	1.303	1.305	N <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> -C	99.6	99.6
N <sub>2</sub> -N <sub>5</sub>	1.467	1.470	N <sub>2</sub> -N <sub>5</sub> -O <sub>1</sub>	114.1	114.1
N <sub>5</sub> -O <sub>7</sub>	1.202	1.202	N <sub>2</sub> -N <sub>5</sub> -O <sub>2</sub>	114.2	114.2
N <sub>5</sub> -O <sub>8</sub>	1.201	1.201	N <sub>3</sub> -N <sub>4</sub> -C	106.2	106.2
C-H	1.088	1.089	N <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> -N <sub>5</sub>	121.9	121.9
			N <sub>4</sub> -N <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	104.9	104.9
			N <sub>4</sub> -C-H	123.6	123.6
			O <sub>1</sub> -N <sub>5</sub> -O <sub>2</sub>	131.7	131.7

Basis keinen nennenswerten Einfluß mehr auf die Geometrieparameter. So beträgt die Länge der endocyclischen N<sup>+</sup>-O-Bindung sowohl im konventionellen als auch im lokalen Fall 1.416 Å. Damit spielt die Größe der verwendeten Basis eine erheblich wichtigere Rolle als die lokale Methodik, da der Wechsel von der cc-pVDZ- zur cc-pVTZ-Basis eine Bindungsverkürzung um 0.026 Å bewirkt.

Für 1,2,5-Oxadiazol-2-oxid wurde auch das harmonische Schwingungsspektrum auf (L)QCISD/cc-pVDZ-Niveau berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.22 zusammengefaßt. Die Abweichungen der LQCISD-Frequenzen von den QCISD-Fre-

Tabelle 3.22: QCISD- und LQCISD/cc-pVDZ-berechnete Schwingungsfrequenzen (cm<sup>-1</sup>) und Intensitäten (km/mol) des 1,2,5-Oxadiazol-1-oxids.

Nr.	ID	QCISD		LQCISD		Nr.	ID	QCISD		LQCISD	
		$\nu$	Int.	$\nu$	Int.			$\nu$	Int.	$\nu$	Int.
1	A''	297.3	0.3	296.6	0.3	10	A'	1020.9	15.0	1017.4	14.7
2	A'	476.3	4.6	480.2	4.4	11	A'	1063.9	4.4	1062.1	4.4
3	A''	604.9	0.0	606.6	0.0	12	A'	1199.5	19.1	1200.1	19.2
4	A'	653.0	12.2	656.7	12.6	13	A'	1295.1	7.8	1294.3	7.3
5	A''	662.4	0.7	665.3	0.3	14	A'	1426.0	4.3	1422.8	5.2
6	A''	732.8	46.0	728.2	46.8	15	A'	1581.2	56.8	1579.9	56.1
7	A'	799.8	54.7	802.1	57.2	16	A'	1704.5	417.0	1704.6	427.6
8	A''	884.0	11.2	884.4	9.2	17	A'	3296.7	0.2	3291.8	0.2
9	A'	919.5	23.2	921.3	22.0	18	A'	3340.3	12.2	3336.7	12.6

quenzen betragen nicht mehr als 5 cm<sup>-1</sup> und liegen damit im gleichen Bereich wie die Abweichungen zwischen LMP2- und MP2-berechneten Frequenzen. Auch die Intensitäten zeigen eine sehr hohe Übereinstimmung. Lediglich die starke exocyclische N-O-Streckschwingung bei 1705 cm<sup>-1</sup> zeigt etwas größere Abweichungen zwischen der konventionellen und der lokalen Berechnung. Der Effekt etwas größerer Abweichungen für sehr intensive Banden wurde aber ebenfalls im Zusammenhang mit der Untersuchung von LMP2-Intensitäten beobachtet, wobei die Differenzen zur kon-

ventionellen Methodik in der Regel weniger als 5% betragen (vgl. Kapitel 3.4).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Verwendung lokaler Korrelationsverfahren selbst zur Optimierung empfindlicher Strukturen unkritisch ist. Das gilt insbesondere beim Einsatz größerer Basissätze. Auch die Berechnung molekularer Schwingungsspektren auf LQCISD-Niveau führt zu keinen anderen Effekten als denjenigen, die bereits für das lokale MP2 beobachtet wurden.

### 3.7 Zusammenfassung und Ausblick

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Studien beschäftigten sich mit lokalen Korrelationsmethoden. Trotz - oder vielleicht gerade wegen - eines erhöhten Theorieaufwands stellen diese Methoden eine äußerst interessante Alternative zu den konventionellen Verfahren dar. Die Begründung liegt in der inhärenten Eliminierung des BSSE bei der Berechnung molekularer Cluster sowie der Anwendung von Näherungen bzw. *Prescreening*-Techniken, die den lokalen Methoden einen deutlichen Geschwindigkeitsvorteil gegenüber den herkömmlichen Algorithmen verschaffen. So skalieren beispielsweise die lokalen *Coupled-Cluster*-Verfahren linear mit der Größe des Moleküls.<sup>279</sup> Dadurch können größere Moleküle mit Hilfe von *Ab-initio*-Methoden untersucht werden oder kleinere Moleküle auf höherem Niveau. Die Näherungen und *Prescreening*-Techniken wurden in ihrer vollen Effizienz erst durch die Verwendung lokalisierter Orbitale ermöglicht. Die hier durchgeführten Studien zur Genauigkeit der lokalen Korrelationsmethoden demonstrieren zudem, daß der lokale Ansatz *per se* keinen nennenswerten Einfluß auf die Qualität der Ergebnisse hat. Wohl kann sich ein einzelnes, lokal berechnetes Ergebnis etwas von dem herkömmlich bestimmten Resultat unterscheiden, jedoch bleibt der gemittelte Fehler gleich. Als Beispiel soll hier der einfache Skalierungsfaktor für MP2- und LMP2-Frequenzen angeführt werden, der bei Verwendung einer cc-pVDZ Basis in beiden Fällen 0.961 beträgt. Somit sind die Grenzen der Methode eindeutig durch den methodischen Ansatz an sich gegeben, nicht jedoch durch die lokalen Näherungen. Insofern gibt es gute Gründe anzunehmen, daß die lokalen *post*-HF-Verfahren die konventionellen Methoden in naher Zukunft ablösen werden. Eine Einschränkung dieser Behauptung könnte lediglich durch die Handhabung der lokalen Methoden begründet werden. Wie das Beispiel der Berechnung harmonischer Frequenzen von hochsymmetrischen Molekülen gezeigt hat, ist die Auswahl der Orbitaldomänen noch kein vollständiges *Black-Box*-Verfahren und benötigt zuweilen manuelle Eingriffe. Für den unerfahrenen Benutzer stellt das eine latente Fehlerquelle dar, weshalb er im Zweifelsfall auf die konventionellen Methoden zurückgreifen wird. Daher ist eine weitere Automatisierung der lokalen Methoden notwendig, sowie deren Ausweitung auf andere Verfahren im Rahmen der *Ab-initio*-Theorie. Als vordringliches Ziel gehören dazu sicherlich die Entwicklung einer lokalen Brueckner-*Coupled-Cluster*-Theorie<sup>101-103</sup>



sowie analytische LMP2-Frequenzen. Im Bereich der Anwendungen sind vor allem Erfahrungen auf dem Gebiet der molekularen Reaktivität, d.h. der Berechnung von Übergangszuständen, notwendig, da bei solchen Studien mit starken Veränderungen der Orbitaldomänen gerechnet werden muß – zumindest wenn ein reaktives  $\pi$ -System vorliegt.

## A Anhang

### A.1 Tabellen berechneter und experimenteller Schwingungsfrequenzen des perdeuterten Azulens

Die folgenden Tabellen A.1 und A.2 stellen die mit UNO-CAS- und B3-LYP/6-31G\*-berechneten Frequenzen experimentellen Daten gegenüber. Die Interpretation der experimentellen Daten erwies sich für das deuterierte Azulen als schwieriger im Vergleich zum undeuterten, da allein die Arbeiten von Chao und Kanna<sup>110</sup> Frequenzen für das deuterierte Molekül enthalten und diese mehrfach Symmetriefehler aufweisen. Experimentelle Frequenzen in Klammern kennzeichnen wiederum solche Banden, die zwar experimentell gefunden wurden, nicht jedoch als Fundamentalschwingung erkannt wurden oder aber einer anderen Symmetrie zugeordnet wurden.

Tabelle A.1: Berechnete<sup>a</sup> und experimentelle  $A_2$  und  $B_1$  Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) des perdeuterten Azulens.

$A_2$				$B_1$				
UNO-CAS	B3-LYP	KF <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>	UNO-CAS	B3-LYP	KF <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>	Int. <sup>d</sup>
152	149	146	160	158	154	147		1.0
376	371	295		285	281	239	280	7.0
581	581	474		480	471	463	465	9.7
633	631	689	634	520	513	537		0.0
723	741	734		549	550	556	595	0.3
782	812	853		607	611	611	610	40.2
				736	748	770	750	0.1
				764	773	798	782	4.9
				788	800	919		0.6

<sup>a</sup> Alle quantenmechanisch berechneten Werte beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis. <sup>b</sup> Empirisches Kraftfeld, entnommen Referenz [106]. <sup>c</sup> Entnommen Referenz [110]. <sup>d</sup> Intensitäten in  $\text{km/mol}$ .

Tabelle A.2: Berechnete<sup>a</sup> und experimentelle  $A_1$  und  $B_2$  Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) des perdeuterierten Azulens.

$A_1$				$B_2$					
UNO-CAS	B3-LYP	KF <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>	Int. <sup>d</sup>	UNO-CAS	B3-LYP	KF <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>	Int. <sup>d</sup>
389	391	410	394	1.1	308	306	316	279	0.7
612	608	636	632	1.4	(402)	464	457	(465)	1.2
752	746	729	756	4.2	493	690	714	(686)	0.2
793	792	801		2.9	735	750	809	792	4.1
828	825	844		2.8	804	834	838		0.0
865	864	890	867	0.9	858	885	852		0.6
921	919	943	(911)	2.5	915	960	995	(962)	2.8
1127	1126	1129	1122	0.9	993	1035	1073	1042	2.6
1276	1255	1281	1270	15.6	1051	1139	1183	(1122)	11.2
1401	1375	1415	1392	64.7	1232	1258	1378	1267	0.2
1471	1464	1522	(1453)	5.7	1340	1335	1401	1360	0.8
1546	1565	1615	1563	67.5	1447	1465	1536	1453	4.9
2227	2223	2275	(2188)	0.0	1547	1554	1648	(1550)	7.2
2240	2233	2279	2240	6.7	2233	2226	2269	2232	10.6
2260	2257	2281	2247	15.0	2252	2249	2283	2252	24.9
2274	2276	2288	2290	7.3	2290	2296	2290	2284	8.9
2308	2312	2303	2332	9.3					

<sup>a</sup> Alle quantenmechanisch berechneten Werte beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis. <sup>b</sup> Empirisches Kraftfeld, entnommen Referenz [106]. <sup>c</sup> Entnommen Referenz [110]. <sup>d</sup> Intensitäten in  $\text{km/mol}$ .

## A.2 Geometrien der Zwischenstufen und Übergangszustände innerhalb der Benzofuroxan-Tautomerisierung

Für die hier tabellierten Geometrieparameter gibt es keine experimentellen Vergleichsdaten, allerdings sind die methodisch bedingten Unterschiede für die Zwischenstufen innerhalb der Umlagerung des Benzofuroxans deutlich kleiner als für die Ausgangssubstanz selber. Das gilt jedoch nicht für die Übergangszustände, insbesondere den N<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> Abstand in Struktur **2** (vgl. Text S. 51).

Tabelle A.3: Ausgewählte Geometrieparameter<sup>a</sup> der reaktiven Zwischenstufen innerhalb der Tautomerisierung des Benzofuroxans. (Bindungslängen in Å und Winkel in Grad)

Koordinate	Struktur <sup>a</sup>								
	<b>3</b>			<b>5a</b>			<b>5b</b>		
	RHF	MP2	B3-LYP	RHF	MP2	B3-LYP	RHF	MP2	B3-LYP
N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.170	1.226	1.210	1.170	1.227	1.210	1.168	1.226	1.206
N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1.169	1.229	1.214	1.170	1.227	1.210	1.168	1.226	1.206
C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	1.445	1.454	1.442	1.447	1.460	1.460	1.445	1.454	1.456
C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	1.439	1.441	1.423	1.447	1.460	1.460	1.445	1.454	1.456
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.394	1.408	1.409	1.388	1.406	1.404	1.400	1.411	1.414
C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	114.5	113.1	115.7	114.5	113.0	113.9	115.3	113.7	115.3
C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	115.4	113.3	114.3	114.5	113.0	113.9	115.3	113.7	115.3
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	124.9	123.7	121.6	117.9	117.6	118.0	126.6	126.8	127.6
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	119.4	119.2	119.4	117.9	117.6	118.0	126.6	126.8	127.6
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	157.8	154.5	150.4	180.0	180.0	180.0	32.8	31.8	27.9
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	-29.2	-26.6	-18.9	180.0	180.0	180.0	32.8	31.8	27.9

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis. <sup>b</sup> Der Strukturindex bezieht sich auf Abbildung 2.17 (Seite 50) und die Atomnumerierung auf Tabelle 2.17 (Seite 49).

Tabelle A.4: Ausgewählte Geometrieparameter<sup>a</sup> der Übergangszustände innerhalb der Tautomerisierung des Benzofuroxans. (Bindungslängen in Å und Winkel in Grad)

Koordinate	Struktur <sup>a</sup>											
	<b>2</b>			<b>4a</b>						<b>4b</b>		
	RHF	MP2	B3-LYP	RHF	MP2	B3-LYP	RHF	MP2	B3-LYP	RHF	MP2	B3-LYP
N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.187	1.220	1.206	1.171	1.226	1.211	1.166	1.224	1.205			
N <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	1.705	1.921	2.069	3.218	3.246	3.231	2.706	2.669	2.713			
N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1.240	1.285	1.239	1.116	1.224	1.202	1.171	1.228	1.211			
C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	1.334	1.386	1.386	1.436	1.449	1.443	1.457	1.469	1.470			
C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	1.322	1.368	1.373	1.455	1.468	1.474	1.435	1.444	1.437			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.403	1.420	1.418	1.383	1.399	1.397	1.394	1.406	1.407			
C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	131.4	124.0	125.5	115.4	113.9	115.0	113.8	112.2	113.9			
C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	110.0	109.5	112.5	113.8	112.1	114.0	115.9	114.0	115.0			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	111.3	114.0	115.4	121.2	120.9	121.1	125.7	125.4	124.8			
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	111.8	113.5	115.9	116.6	115.7	115.9	124.4	124.3	124.8			
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	150.0	151.7	147.4	178.1	177.4	177.3	80.8	82.3	68.9			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	-10.5	-17.8	-12.9	-90.4	-92.6	-89.6	10.3	11.3	14.6			

<sup>a</sup> Alle Angaben beziehen sich auf die 6-31G\*-Basis. <sup>b</sup> Der Strukturindex bezieht sich auf Abbildung 2.17 (Seite 50) und die Atomnummerierung auf Tabelle 2.17 (Seite 49).

### A.3 Herleitung der CP-QCISD-Gleichungen

Die CP-QCISD-Gleichungen erhält man rein technisch gesehen dadurch, daß man all diejenigen Terme der Spuren  $\langle \mathbf{Z}^{ji} \mathcal{V}^{ij,q} \rangle$  und  $\langle \mathbf{z}^i \mathcal{V}^{i,q} \rangle$  betrachtet, die von  $\mathbf{T}^{ij,q}$  bzw. von  $\mathbf{t}^{i,q}$  abhängig sind. Dabei wird  $\mathbf{T}^{ij,q}$  bzw.  $\mathbf{t}^{i,q}$  an den Anfang der Spur gestellt, wobei große Sorgfalt darauf verwendet werden muß, daß in allen so erhaltenen Termen die Indizierung der Ableitungen der Amplituden identisch ist. Der Ausdruck, der nach den Amplitudenableitungen steht, ist der gesuchte Beitrag zu den CP-QCISD-Residuen. Aufgrund der Vielzahl der Beiträge kann hier keine explizite Ableitung der einzelnen Terme angegeben werden, sondern es soll tabellarisch der Ausgangsterm auf der linken Seite angegeben werden und auf der rechten Seite der resultierende Term, der dann in die CP-QCISD-Gleichungen eingeht. Zuerst werden die Beiträge zu den CP-QCISD-Paarresiduen betrachtet.

1. Der Beitrag durch die externen Austauschoperatoren  $\mathbf{K}(\mathbf{D}^{ij})$ :

$$\mathbf{K}(\mathbf{D}^{ij}) \rightarrow \mathbf{K}(\mathbf{Z}^{ij}) \quad (199)$$

2. Terme, die aus  $\alpha_{ij,kl}$  resultieren:

$$\begin{aligned} \sum_{kl} \alpha_{ij,kl} \mathbf{T}^{kl,q} &\rightarrow \sum_{kl} \left( \alpha_{kl,ij} \mathbf{Z}^{kl} + \langle \mathbf{Z}^{ij} \mathbf{T}^{lk} \rangle \mathbf{K}^{kl} \right) \\ &\quad - \sum_{kl} \left( \langle \mathbf{T}^{kl} \mathbf{Z}^{li} \rangle \tilde{\mathbf{K}}^{kj} - \langle \mathbf{Z}^{jk} \mathbf{T}^{kl} \rangle \tilde{\mathbf{K}}^{il} \right) \end{aligned} \quad (200)$$

3. Beiträge, die aus  $\mathcal{G}^{ij}$  resultieren. Diese Terme müssen alle noch mit dem Faktor 2 multipliziert werden, um auch den Beitrag durch  $\mathcal{G}^{ji\dagger}$  zu erfassen.

$$\mathbf{T}^{ij,q} \mathbf{F} \rightarrow \mathbf{F} \mathbf{Z}^{ij} \quad (201)$$

$$-\mathbf{T}^{ij,q} \sum_{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{T}^{lk} \rightarrow - \left( \sum_{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{T}^{lk} \right) \mathbf{Z}^{ij} \quad (202)$$

$$-\mathbf{T}^{ij} \sum_{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{T}^{lk,q} \rightarrow - \left( \sum_{kl} \mathbf{Z}^{kl} \mathbf{T}^{lk} \right) \tilde{\mathbf{K}}^{ij} \quad (203)$$

$$\sum_k \tilde{\mathbf{T}}^{ik,q} (\mathbf{K}^{kj} - \frac{1}{2} \mathbf{J}^{kj}) \rightarrow (2 - \tau_{ij}) \sum_k \mathbf{Z}^{ik} (\mathbf{K}^{kj} - \frac{1}{2} \mathbf{J}^{kj}) \quad (204)$$

$$\frac{1}{4} \sum_{kl} \tilde{\mathbf{T}}^{ik,q} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \tilde{\mathbf{T}}^{lj} + \frac{1}{4} \sum_{kl} \tilde{\mathbf{T}}^{ik} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \tilde{\mathbf{T}}^{lj,q} \rightarrow \frac{1}{2} (2 - \tau_{ij}) \sum_{kl} \mathbf{Z}^{ik} \tilde{\mathbf{T}}^{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{lj} \quad (205)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_k \mathbf{T}^{ki,q} \mathbf{J}^{kj} \rightarrow -\frac{1}{2} \sum_k \mathbf{J}^{jk} \mathbf{Z}^{ki} \quad (206)$$

$$-\sum_k \mathbf{J}^{kj} \mathbf{T}^{ik,q} \rightarrow -\sum_k \mathbf{J}^{jk} \mathbf{Z}^{ik} \quad (207)$$

$$\frac{1}{4} \left( \sum_{kl} \mathbf{T}^{ki,q} \mathbf{K}^{lk} \mathbf{T}^{jl} + \sum_{kl} \mathbf{T}^{ki} \mathbf{K}^{lk} \mathbf{T}^{jl,q} \right) \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{kl} \mathbf{K}^{lj} \mathbf{T}^{kl} \mathbf{Z}^{ki} \quad (208)$$

$$\frac{1}{2} \left( \sum_{kl} \mathbf{T}^{lj,q} \mathbf{K}^{kl} \mathbf{T}^{ik} + \sum_{kl} \mathbf{T}^{lj} \mathbf{K}^{kl} \mathbf{T}^{ik,q} \right) \rightarrow \sum_{kl} (\mathbf{K}^{lj} \mathbf{T}^{kl} \mathbf{Z}^{ik}) \quad (209)$$

4. Die folgenden Größen stammen aus den QCISD-Residuumsleichungen der Einfachanregungen, tragen aber aufgrund der Abhängigkeit von  $\mathbf{T}^{ij,q}$  zur Paar-Residuumsleichung der CP-QCISD-Gleichungen bei.

$$-\left( \sum_{kl} \mathbf{T}^{kl,q} \tilde{\mathbf{K}}^{lk} \right) \mathbf{t}^i \rightarrow -\tilde{\mathbf{K}}^{ij} \sum_k \mathbf{t}^k \mathbf{z}^{k\dagger} \quad (210)$$

$$-\sum_{kl} \mathbf{T}^{lk,q} \tilde{\mathbf{k}}^{kli} \rightarrow -\sum_k \tilde{\mathbf{k}}^{ijk} \mathbf{z}^{k\dagger} \quad (211)$$

$$\sum_k \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{T}}^{ik,q})^{(k)} \rightarrow 2\mathbf{K}(\mathbf{E}^{ij}) - \mathbf{K}(\mathbf{E}^{ji}) \quad (212)$$

$$\tilde{\mathbf{T}}^{ik,q} \left( \mathbf{f}^k + \sum_l \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{t}^l \right) \rightarrow (2 - \tau_{ij}) \left( \mathbf{f}^i + \sum_l \tilde{\mathbf{K}}^{il} \mathbf{t}^l \right) \mathbf{z}^{j\dagger} \quad (213)$$

$$-\sum_k \beta_{ki} \mathbf{t}^k \rightarrow -\sum_k \langle \mathbf{z}^{i\dagger} \mathbf{t}^k \rangle \tilde{\mathbf{K}}^{kj} \quad (214)$$

Alle bisher aufgeführten Beiträge tragen zu  $\mathbf{V}^{ij}$  bei, die folgenden Terme konstituieren die *Singles*-Residuen  $\mathbf{v}^i$ .

1. Beiträge der externen Austauschoperatoren  $\mathbf{K}(\mathbf{D}^{ij})$ :

$$\mathbf{K}(\mathbf{D}^{ij}) \rightarrow \sum_j \left[ \mathbf{K}(\mathbf{Z}^{ij})_{cj} + \mathbf{K}(\mathbf{Z}^{ji})_{jc} \right] = 2 \sum_j \mathbf{K}(\mathbf{Z}^{ij})_{cj} \quad (215)$$

2. Die Terme, die aus  $\mathcal{G}^{ij}$  resultieren, müssen wiederum doppelt berücksichtigt werden (s.o.)

$$\mathbf{f}^i \mathbf{t}^{j,q\dagger} \rightarrow \sum_j \mathbf{Z}^{ij} \mathbf{f}^j \quad (216)$$

$$-\mathbf{k}^{ijk} \mathbf{t}^{k,q\dagger} \rightarrow -\sum_{kl} \mathbf{Z}^{lk} \mathbf{k}^{kli} \quad (217)$$

3. Größen aus den QCISD-*Singles*-Residuen:

$$\mathbf{F} \mathbf{t}^{i,q} \rightarrow \mathbf{F} \mathbf{Z}^i \quad (218)$$

$$-\sum_{kl} \mathbf{T}^{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{lk} \mathbf{t}^{i,q} \rightarrow -\sum_{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{T}^{lk} \mathbf{z}^i \quad (219)$$

$$\sum_k (2\mathbf{K}^{ik} - \mathbf{J}^{ik} - \beta_{ki}) \mathbf{t}^{k,q} \rightarrow \sum_k [(2\mathbf{K}^{ik} - \mathbf{J}^{ik}) \mathbf{z}^k - \beta_{ik} \mathbf{z}^k] \quad (220)$$

$$\sum_{kl} \tilde{\mathbf{T}}^{ik} \tilde{\mathbf{K}}^{kl} \mathbf{t}^{l,q} \rightarrow \sum_{kl} \tilde{\mathbf{K}}^{il} \tilde{\mathbf{T}}^{kl} \mathbf{z}^l \quad (221)$$

Eine bezüglich Rechenoperationen optimierte Zusammenfassung aller dieser Beiträge zu  $\mathbf{V}^{ij}$  und  $\mathbf{v}^i$  liefern letztendlich die Gleichungen 98 und 103.



## A.4 Herleitung der CP-LQCISD-Gleichungen

In Anhang A.3 wurden die Ableitungen der Terme, wie sie für die CP-QCISD-Gleichungen benötigt werden, vorgestellt. In entsprechender Weise erhält man die CP-LQCISD-Gleichungen, wenn man von den LQCISD-Residuumsleichungen ausgeht (vgl. Gleichung 166). Man erhält durch die lokale Näherung keine zusätzlichen Terme, sondern die Beiträge zu den CP-QCISD-Gleichungen müssen lediglich um die Überlappungsmatrix erweitert und in die projizierte AO-Basis transformiert werden. Somit erhält man völlig analog für die CP-LQCISD-Paarresiduen folgende Beiträge:

1. Der Beitrag durch die externen Austauschoperatoren  $\bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{D}}^{ij})$ :

$$\bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{D}}^{ij}) \rightarrow \bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{Z}}^{ij}) \quad (222)$$

2. Terme, die aus  $\alpha_{ij,kl}$  resultieren:

$$\begin{aligned} \sum_{kl} \alpha_{ij,kl} \bar{\mathbf{T}}^{kl,q} &\rightarrow \sum_{kl} \left( \alpha_{kl,ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} + \langle \bar{\mathbf{Z}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \bar{\mathbf{S}} \rangle \bar{\mathbf{K}}^{kl} \right. \\ &\quad \left. - \langle \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{li} \rangle \bar{\mathbf{K}}^{kj} - \langle \bar{\mathbf{Z}}^{jk} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} \rangle \bar{\mathbf{K}}^{il} \right) \end{aligned} \quad (223)$$

3. Beiträge, die aus  $\bar{\mathcal{G}}^{ij}$  resultieren. Diese Terme müssen wiederum alle noch mit dem Faktor 2 multipliziert werden, um auch den Beitrag durch  $\bar{\mathcal{G}}^{j\ddagger}$  zu erfassen.

$$\bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{ij,q} \bar{\mathbf{F}} \rightarrow \bar{\mathbf{F}} \bar{\mathbf{Z}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \quad (224)$$

$$-\bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{ij,q} \sum_{kl} \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \bar{\mathbf{S}} \rightarrow - \left( \sum_{kl} \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \right) \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{ij} \bar{\mathbf{S}} \quad (225)$$

$$-\bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{ij} \sum_{kl} \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lk,q} \bar{\mathbf{S}} \rightarrow -\bar{\mathbf{S}} \left( \sum_{kl} \bar{\mathbf{Z}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \right) \bar{\mathbf{K}}^{ij} \quad (226)$$

$$\bar{\mathbf{S}} \sum_k \bar{\mathbf{T}}^{ik,q} \left( \bar{\mathbf{K}}^{kj} - \frac{1}{2} \bar{\mathbf{J}}^{kj} \right) \rightarrow (2 - \tau_{ij}) \sum_k \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{ik} \left( \bar{\mathbf{K}}^{kj} - \frac{1}{2} \bar{\mathbf{J}}^{kj} \right) \quad (227)$$

$$\frac{1}{4} \bar{\mathbf{S}} \sum_{kl} \left( \bar{\mathbf{T}}^{ik,q} \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lj} + \bar{\mathbf{T}}^{ik} \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lj,q} \right) \bar{\mathbf{S}} \rightarrow \frac{1}{2} (2 - \tau_{ij}) \bar{\mathbf{S}} \sum_{kl} \bar{\mathbf{Z}}^{ik} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{kl} \bar{\mathbf{K}}^{lj} \quad (228)$$

$$-\frac{1}{2} \bar{\mathbf{S}} \sum_k \bar{\mathbf{T}}^{ki,q} \bar{\mathbf{J}}^{kj} \rightarrow -\frac{1}{2} \left( \sum_k \bar{\mathbf{J}}^{jk} \bar{\mathbf{Z}}^{ki} \right) \bar{\mathbf{S}} \quad (229)$$

$$-\bar{\mathbf{S}} \sum_k \bar{\mathbf{T}}^{kj,q} \bar{\mathbf{J}}^{ki} \rightarrow - \sum_k \bar{\mathbf{J}}^{jk} \bar{\mathbf{Z}}^{ik} \bar{\mathbf{S}} \quad (230)$$

$$\frac{1}{4} \bar{\mathbf{S}} \sum_{kl} \left( \bar{\mathbf{T}}^{ki,q} \bar{\mathbf{K}}^{lk} \bar{\mathbf{T}}^{jl} + \bar{\mathbf{T}}^{ki} \bar{\mathbf{K}}^{lk} \bar{\mathbf{T}}^{jl,q} \right) \bar{\mathbf{S}} \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{kl} \bar{\mathbf{K}}^{lj} \bar{\mathbf{T}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{ki} \bar{\mathbf{S}} \quad (231)$$

$$\frac{1}{2} \bar{\mathbf{S}} \sum_{kl} \left( \bar{\mathbf{T}}^{kj,q} \bar{\mathbf{K}}^{lk} \bar{\mathbf{T}}^{il} + \bar{\mathbf{T}}^{kj} \bar{\mathbf{K}}^{lk} \bar{\mathbf{T}}^{il,q} \right) \bar{\mathbf{S}} \rightarrow \sum_{kl} \bar{\mathbf{K}}^{lj} \bar{\mathbf{T}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{Z}}^{ik} \bar{\mathbf{S}} \quad (232)$$

4. Beiträge aus den QCISD-Residuen der *Singles*:

$$-\bar{\mathbf{S}} \left( \sum_{kl} \bar{\mathbf{T}}^{kl,q} \bar{\mathbf{K}}^{lk} \right) \bar{\mathbf{t}}^i \rightarrow -\bar{\mathbf{K}}^{ij} \left( \sum_k \bar{\mathbf{t}}^k \bar{\mathbf{z}}^{k\dagger} \right) \bar{\mathbf{S}} \quad (233)$$

$$-\bar{\mathbf{S}} \sum_{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lk,q} \bar{\mathbf{K}}^{kli} \rightarrow - \left( \sum_k \bar{\mathbf{K}}^{ijk} \bar{\mathbf{z}}^{k\dagger} \right) \bar{\mathbf{S}} \quad (234)$$

$$\sum_k \bar{\mathbf{K}} \left( \bar{\mathbf{T}}^{ik,q} \right)^{(k)} \rightarrow 2\bar{\mathbf{K}} \left( \bar{\mathbf{E}}^{ij} \right) - \bar{\mathbf{K}} \left( \bar{\mathbf{E}}^{ji} \right) \quad (235)$$

$$\bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{ik,q} \left( \bar{\mathbf{f}}^k + \sum_l \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{t}}^l \right) \rightarrow (2 - \tau_{ij}) \left( \bar{\mathbf{f}}^i + \sum_l \bar{\mathbf{K}}^{il} \bar{\mathbf{t}}^l \right) \bar{\mathbf{z}}^{j\dagger} \bar{\mathbf{S}} \quad (236)$$

$$-\sum_k \beta_{ki} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{t}}^k \rightarrow -\sum_k \langle \bar{\mathbf{z}}^{i\dagger} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{t}}^k \rangle \bar{\mathbf{K}}^{kj} \quad (237)$$

Die entsprechenden Residuen der Einfachanregungen bauen sich durch folgende Terme auf:

1. Der Beitrag der externen Austauschmatrizen  $\bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{D}}^{ij})$ :

$$\sum_j \bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{D}}^{ij}) \rightarrow \sum_j \left[ \bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{Z}}^{ij})_{rj} + \bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{Z}}^{ji})_{jr} \right] = 2 \sum_j \bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{Z}}^{ij})_{cj} \quad (238)$$

2. Die Beiträge, die aus  $\bar{\mathcal{G}}^{ij}$  resultieren:

$$\bar{\mathbf{S}} \sum_j \bar{\mathbf{t}}^i \bar{\mathbf{f}}^{j\dagger} \rightarrow \bar{\mathbf{S}} \sum_j \bar{\mathbf{Z}}^{ij} \bar{\mathbf{f}}^j \quad (239)$$

$$-\bar{\mathbf{S}} \sum_{kl} \bar{\mathbf{t}}^k \bar{\mathbf{K}}^{lik\dagger} \rightarrow -\bar{\mathbf{S}} \sum_{kl} \bar{\mathbf{Z}}^{lk} \bar{\mathbf{K}}^{kli} \quad (240)$$

3. Terme aus den QCISD-Residuen  $\bar{\mathbf{v}}^i$  der Einfachanregungen:

$$\bar{\mathbf{F}} \bar{\mathbf{t}}^i \rightarrow \bar{\mathbf{F}} \bar{\mathbf{z}}^i \quad (241)$$

$$-\bar{\mathbf{S}} \sum_{kl} \bar{\mathbf{T}}^{kl} \bar{\mathbf{K}}^{lk} \bar{\mathbf{t}}^i \rightarrow - \left( \sum_{kl} \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{T}}^{lk} \right) \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{z}}^i \quad (242)$$

$$\sum_j \left( 2\bar{\mathbf{K}}^{ij} - \bar{\mathbf{J}}^{ij} \right) \bar{\mathbf{t}}^j \rightarrow \sum_j \left( 2\bar{\mathbf{K}}^{ij} - \bar{\mathbf{J}}^{ij} \right) \bar{\mathbf{z}}^j \quad (243)$$

$$-\bar{\mathbf{S}} \sum_j \beta_{ji} \bar{\mathbf{t}}^j \rightarrow -\sum_j \beta_{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{z}}^j \quad (244)$$

$$\bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{T}}^{ik} \bar{\mathbf{K}}^{kl} \bar{\mathbf{t}}^l \rightarrow \sum_{kl} \bar{\mathbf{K}}^{ik} \bar{\mathbf{T}}^{kl} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{z}}^l \quad (245)$$

Eine bezüglich der Rechenzeit optimierte Zusammenfassung ist in Gleichung 181 gegeben.

## A.5 LQCISD-Beiträge zu den Gradienten der 2-Elektronen-Integrale

In völliger Analogie zu den Gleichungen 111 bis 118 müssen im Rahmen der lokalen QCISD-Gradiententheorie alle Beiträge aufsummiert werden, die in irgendeiner Form die Ableitungen der 2-Elektronen-Integrale enthalten. Wie ausführlich diskutiert wurde, ergeben sich für die Fock-Matrix und die internen Austauschmatrizen jeweils drei Beiträge, die in der konventionellen Theorie zusammengefaßt werden konnten. Die linke und rechte Seite der folgenden Auflistung zeigt die beitragenden Terme, wobei die rechte Seite den Term in einer Form zeigt, in der er nach den Ableitungen der 2-Elektronen-Integrale in AO-Basis aufgelöst wurde.

$$\langle \mathbf{C}^\dagger \mathbf{F}^{(q)} \mathbf{C} \rangle \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \left[ D_{\mu\nu}^{SCF} D_{\rho\sigma}^{SCF} - \frac{1}{2} D_{\mu\rho}^{SCF} D_{\nu\sigma}^{SCF} \right] \quad (246)$$

$$\langle \bar{\mathbf{L}}^{ij(q)} \bar{\mathbf{T}}^{ji} \rangle \rightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \sum_{ij} \tilde{T}_{\mu\nu}^{ij} L_{\nu i} L_{\sigma j} \quad (247)$$

$$2 \langle \bar{\mathbf{f}}^{i(q)\dagger} \mathbf{t}^i \rangle \rightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \left[ 2 D_{\rho\sigma}^{SCF} t_{\mu\nu} - D_{\nu\rho}^{SCF} t_{\mu\sigma} \right] \quad (248)$$

$$\langle \bar{\mathbf{F}}^{(q)} \bar{\mathbf{A}} \rangle + \langle \bar{\mathbf{f}}^{i(q)\dagger} \bar{\mathbf{a}}^i \rangle + F_{ij}^{(q)} a_{ij} \rightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \left[ A_{\mu\nu} D_{\rho\sigma}^{SCF} - \frac{1}{2} A_{\mu\rho} D_{\nu\sigma} \right] \quad (249)$$

$$\langle \bar{\mathbf{K}}^{ij,(q)} \bar{\mathbf{C}}^{ji} \rangle + \langle \bar{\mathbf{k}}^{ijk,(q)\dagger} \bar{\mathbf{c}}^{ijk} \rangle + K_{kl}^{ij,(q)} c_{kl}^{ij} \rightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \sum_{ij} C_{\mu\rho}^{ij} L_{\sigma i} L_{\nu j} \quad (250)$$

$$\langle \bar{\mathbf{J}}^{ij,(q)} \bar{\mathbf{B}}^{ji} \rangle \rightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \sum_{ij} B_{\mu\nu}^{ij} L_{\mu i} L_{\nu j} \quad (251)$$

$$\langle \bar{\mathbf{Z}}^{ji} \bar{\mathbf{K}}^{(q)} (\bar{\mathbf{D}}^{ij}) \rangle \rightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q Z_{\mu\rho}^{ij} D_{\nu\sigma}^{ji} \quad (252)$$

$$\bar{\mathbf{z}}^{i\dagger} \bar{\mathbf{K}}^{(q)} (\bar{\mathbf{T}}^{ij}) \rightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \tilde{T}_{\mu\rho}^{ij} z_{\nu}^i L_{\sigma j} \quad (253)$$

$$\langle \mathbf{m}^\dagger \mathbf{g}^{(q)} \rangle \rightarrow \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma)^q \left[ D_{\rho\sigma}^{SCF} M_{\mu\nu} - \frac{1}{2} D_{\nu\rho}^{SCF} M_{\mu\sigma} \right] \quad (254)$$

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Korrelation zwischen berechneten unskalierten Frequenzen und experimentellen Frequenzen. . . . .	12
2.2	Korrelation zwischen berechneten skalierten Frequenzen und experimentellen Frequenzen. . . . .	17
2.3	Definition tetrachlorierter Dibenzodioxine. . . . .	24
2.4	Atomnumerierung des 2,3,7,8-TCDDs. . . . .	24
2.5	Experimentelles und berechnetes IR-Spektrum des 2,3,7,8-TCDD. . .	29
2.6	Experimentelles und berechnetes IR-Spektrum des 1,4,6,9-TCDD. . .	30
2.7	Experimentelles und berechnetes IR-Spektrum des 1,3,7,8-TCDD. . .	31
2.8	Experimentelles und berechnetes IR-Spektrum des 1,4,7,8-TCDD. . .	32
2.9	Relativenergien des 2,3,7,8-TCDDs und 1,4,6,9-TCDDs als Funktion einer schmetterlingsartigen Deformationsbewegung. . . . .	33
2.10	Symmetrien des Azulens. . . . .	34
2.11	Potentialkurven des Azulens entlang der symmetriebrechenden Koordinate. . . . .	38
2.12	Simuliertes IR-Spektrum des Azulens. . . . .	44
2.13	Simuliertes IR-Spektrum des perdeuterierten Azulens. . . . .	45
2.14	Simuliertes Raman-Spektrum des Azulens. . . . .	45
2.15	Simuliertes Raman-Spektrum des perdeuterierten Azulens. . . . .	46
2.16	Diskutierte Zwischenstufen innerhalb der Tautomerisierung des Benzofuroxans. . . . .	47
2.17	Reaktionspfade der Tautomerisierung des Benzofuroxans. . . . .	50
2.18	Energetisches Reaktionsprofil der Tautomerisierung des Benzofuroxans. . . . .	53
2.19	Reaktionsprofile der Tautomerisierung des Benzofuroxans. . . . .	57
2.20	Das experimentelle und berechnete IR-Spektren des Benzofuroxans. . .	62
2.21	Ein Vergleich berechneter IR-Spektren der <i>ortho</i> -Dinitrosobenzol-Konformere mit dem experimentellen Spektrum während der Photolyse. . .	68
2.22	Das während der Photolyse aufgenommene IR-Spektrum im Vergleich mit dem modellierten Spektrum aus Benzofuroxan und <i>anti</i> -Dinitrosobenzol. . . . .	70

---

3.1	Ein Vergleich der durchschnittlichen Größe der Paardomänen. . . . .	86
3.2	Struktur eines Glycin-Hexamers . . . . .	97
3.3	Rechenzeitbedarf für eine Folge von Glycin-Oligomeren. . . . .	99
3.4	Strukturformeln der Uracil-Tautomere. . . . .	101
3.5	Moleküle des Testsatzes zur Überprüfung des neuronalen Netzwerks. .	109
3.6	Abweichungen und Korrelationskoeffizienten des Test- und Trainings- satzes eines neuronalen Netzwerks in Abhängigkeit von der Anzahl der Iterationen. . . . .	110
3.7	Der mittlere Fehler des Trainings-, Test- und Kontrollsatzes in Abhän- gigkeit von der Konvergenz des Netzwerks. . . . .	111
3.8	Diagramm der Paarkorrelationsenergien der fernen Paare des Test- satzes. . . . .	113
3.9	Diagramm der Korrelationsenergien ferner Paare des Trainingsatzes bei maximaler Vorhersagbarkeit des Netzwerks. . . . .	114
3.10	Diagramm der Korrelationsenergien ferner Paare des Trainingsatzes nach vollständiger Konvergenz des Netzwerks. . . . .	115
3.11	Diagramm der Korrelationsenergien ferner Paare als Test zum Extra- polationsverhalten des Netzwerks. . . . .	116
3.12	Diagramm der 1-4-Paarkorrelationsenergien des Testsatzes. . . . .	117
3.13	Diagramm der 1-4-Paarkorrelationsenergien des Trainingsatzes bei maximaler Vorhersagbarkeit des Netzwerks. . . . .	119
3.14	Diagramm der 1-4-Paarkorrelationsenergien des Trainingsatzes nach vollständiger Konvergenz des Netzwerks. . . . .	120
3.15	Atomnumerierung MP2- und LMP2-optimierter Moleküle. . . . .	131

## Tabellenverzeichnis

2.1	Geometrieparameter B-LYP- und B3-LYP-optimierter Moleküle. . . . .	10
2.2	Basissatzeffekte der harmonischen Kraftkonstanten von Wasser, Ammoniak und Methan. . . . .	13
2.3	RMS-Fehler berechneter harmonischer Frequenzen des Trainingssatzes in Abhängigkeit von der Skalierungsmethode. . . . .	14
2.4	Skalierungsfaktoren des Trainingssatzes für unterschiedliche interne Koordinaten. . . . .	16
2.5	RMS-Fehler berechneter harmonischer Frequenzen des Testsatzes in Abhängigkeit von der Skalierungsmethode. . . . .	18
2.6	Skalierungsfaktoren des Trainings- und Testsatzes für unterschiedliche interne Koordinaten. . . . .	19
2.7	Berechnete und experimentelle Frequenzen und Intensitäten des Anilins. . . . .	20
2.8	Bindungslängen und Winkel für 2,3,7,8-TCDD. . . . .	25
2.9	Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten für 2,3,7,8-TCDD, 1,4,6,9-TCDD und 1,3,7,8-TCDD. . . . .	25
2.10	Experimentell bestimmte Bindungslängen für Azulene. . . . .	36
2.11	$C_{2v}$ -Geometrieparameter des Azulens in Abhängigkeit von der Rechenmethode. . . . .	37
2.12	Skalierungsfaktoren für die harmonischen Kraftkonstanten des Azulens. . . . .	39
2.13	$A_1$ -Frequenzen des Azulens. . . . .	40
2.14	$A_2$ -Frequenzen des Azulens. . . . .	41
2.15	$B_1$ -Frequenzen des Azulens. . . . .	42
2.16	$B_2$ -Frequenzen des Azulens. . . . .	43
2.17	Berechnete und experimentelle Geometrieparameter des Benzofuroxans. . . . .	49
2.18	Natürliche Atomladungen des Benzofuroxans. . . . .	51
2.19	Energien der Strukturen innerhalb der Tautomerisierung des Benzofuroxans. . . . .	52
2.20	Absolut- und Relativenergien der Strukturen innerhalb der Tautomerisierung des Benzofuroxans. . . . .	56

2.21	Skalierungsfaktoren für die Kraftkonstanten des Benzofuroxans und Dinitrosobenzols. . . . .	59
2.22	Berechnete und experimentelle Frequenzen und Intensitäten des Benzofuroxans. . . . .	60
2.23	Berechnete und experimentelle Frequenzen und Intensitäten des Nitrosobenzols. . . . .	63
2.24	Berechnete Schwingungsfrequenzen und Intensitäten des <i>anti</i> -, <i>amphi</i> - und <i>syn</i> -1,2-Dinitrosobenzols. . . . .	66
3.1	Basissatzabhängigkeit von LMP2-Korrelationsenergien unter dem Einfluß verschiedener Näherungen am Beispiel der Milchsäure. . . . .	91
3.2	Basissatzabhängigkeit von LMP2-Korrelationsenergien unter dem Einfluß verschiedener Näherungen am Beispiel des Glycins. . . . .	92
3.3	Stabilitätstests von LMP2-Korrelationsenergien in Abhängigkeit von der Molekülgröße. . . . .	95
3.4	LMP2-Benchmark-Rechnungen für eine aufsteigende Folge von Glycin-Oligomeren. . . . .	96
3.5	Relative LMP2-Korrelationsenergien der Uracil Tautomere. . . . .	101
3.6	Statistische Größen des Lernprozesses bei der Modellierung von Paarkorrelationsenergien. . . . .	112
3.7	Summe exakter und genäherter Paarkorrelationsenergien für verschiedene Moleküle . . . . .	118
3.8	Geometrieparameter eines Testsatzes kleiner Moleküle. . . . .	124
3.9	Vergleich von (L)MP2-Geometrieparametern des Ethanol. . . . .	125
3.10	Vergleich von (L)MP2-Geometrieparametern des Glycins. . . . .	127
3.11	Der C-O-Abstand in Methanol als Funktion des Basissatzes und der Methode. . . . .	128
3.12	MP2- und LMP2-Geometrieparameter für Moleküle mit Ringsystemen.	129
3.13	MP2- und LMP2-Geometrieparameter für offenkettige Moleküle. . . .	130
3.14	Basissatzabhängigkeit der MP2- und LMP2-Schwingungsfrequenzen kleiner Moleküle. . . . .	132
3.15	MP2- und LMP2-Schwingungsfrequenzen und Intensitäten für Acetamid, Dimethylamin und Essigsäuremethylester. . . . .	134

---

3.16	MP2- und LMP2-Schwingungsfrequenzen und Intensitäten für Furan, Pyridin und Anilin. . . . .	135
3.17	Statistik MP2- und LMP2-berechneter Schwingungsfrequenzen . . . .	136
3.18	Die Abhängigkeit ausgewählter Geometrieparameter korrelationemp- findlicher Strukturen von der Rechenmethode. . . . .	167
3.19	Vergleich von (L)QCISD-Geometrieparametern des 5 <i>H</i> -Tetrazols. . .	168
3.20	Vergleich von (L)QCISD-Geometrieparametern des 1,2,5-Oxadiazol- 1-oxids. . . . .	169
3.21	Vergleich von (L)QCISD-Geometrieparametern des 2-Nitro-2 <i>H</i> -tetra- zols. . . . .	169
3.22	Berechnete Schwingungsfrequenzen und Intensitäten des 1,2,5-Oxa- diazol-1-oxids. . . . .	170
A.1	Berechnete und experimentelle $A_2$ und $B_1$ Frequenzen des perdeute- rierten Azulens. . . . .	174
A.2	Berechnete und experimentelle $A_1$ und $B_2$ Frequenzen des perdeute- rierten Azulens. . . . .	175
A.3	Ausgewählte Geometrieparameter der reaktiven Zwischenstufen in der Tautomerisierung des Benzofuroxans. . . . .	176
A.4	Ausgewählte Geometrieparameter der Übergangszustände innerhalb der Tautomerisierung des Benzofuroxans. . . . .	177



## Literatur

- [1] *Ab initio and density functional derived force fields: State of the science.* (Sonderheft), *Spectrochim. Acta* **53A** (1997).
- [2] H. Bürger, R. Kuna, S. Ma, J. Breidung und W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **101**, 1 (1994).
- [3] H. Beckers, H. Bürger, R. Kuna und W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **101**, 5585 (1994).
- [4] H. Bürger, S. Ma, J. Breidung und W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **104**, 4945 (1996).
- [5] P.M. Kozłowski, M.Z. Zgierski und P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **247**, 379 (1995).
- [6] P.M. Kozłowski, A.A. Jarzecki und P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **100**, 7007 (1996).
- [7] W. Schneider und W. Thiel, *Chem. Phys.* **159**, 49 (1992).
- [8] M. Horn, P. Botschwina und J. Flügge, *Theor. Chim. Acta* **88**, 1 (1994).
- [9] P. Botschwina, B. Schulz, M. Horn und M. Matuschewski, *Chem. Phys.* **190**, 345 (1995).
- [10] G. Klatt, A. Willets und N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 272 (1996).
- [11] P. Palmieri, R. Tarroni, M.M. Hühn, N.C. Handy und A. Willets, *Chem. Phys.* **190**, 327 (1995).
- [12] A.P. Scott und L. Radom, *J. Phys. Chem.* **100**, 16502 (1996).
- [13] W.B. Person, K. Szczepaniak, M. Szczesniak und J. Del Bene, S. 141, in *Recent Experimental and Computational Advances in Molecular Spectroscopy*, herausgegeben von R. Fausto, (Kluwer, Dordrecht (NL), NATO ASI Series C, Vol. 406, 1993).
- [14] R.S. Grev, C.L. Janssen und H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **95**, 5128 (1991).
- [15] J.A. Pople, A.P. Scott, M.W. Wong und L. Radom, *Isr. J. Chem.* **33**, 345 (1993).
- [16] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang und J.E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2550 (1979).
- [17] G. Fogarasi, X. Zhou, P.W. Taylor und P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8191 (1992).
- [18] C.E. Blom und C. Altona, *Mol. Phys.* **31**, 1377 (1976).
- [19] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J.E. Boggs und A. Vargha, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7073 (1983).
- [20] J. Baker, A.A. Jarzecki und P. Pulay, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1412 (1998).

- [21] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [22] C. Lee, W. Yang und R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [23] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll und H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- [24] J.P. Perdew und Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [25] S. Kristyan und P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 175 (1994).
- [26] W. Kohn und L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [27] E.J. Baerends und O.V. Gritsenko, *J. Phys. Chem.* **101**, 5383 (1997).
- [28] O.V. Gritsenko, P.R.T. Schipper und E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **107**, 5007 (1997).
- [29] A. Berces und T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **98**, 4793 (1993).
- [30] B.G. Johnson, P.M.W. Gill und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **98**, 5612 (1993).
- [31] N.C. Handy, C.W. Murray und R.D. Amos, *J. Phys. Chem.* **97**, 4392 (1993).
- [32] A. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [33] S.H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [34] E.B. Wilson Jr., J.C. Decius und P.C. Cross, *Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, (Dover Publications, Inc., New York, 1980).
- [35] S.N. Thakur, L. Goodman und A.G. Ozkabak, *J. Chem. Phys.* **84**, 6642 (1986).
- [36] J.L. Duncan, D.C. McKean und P.D. Mallinson, *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 221 (1973).
- [37] G. Fogarasi und P. Pulay, *Acta Chim. Acad. Hung.* **108**, 55 (1981).
- [38] A. Serralach, R. Meyer und H.H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 94 (1974).
- [39] C.E. Blom, C. Altona und A. Oskam, *Mol. Phys.* **34**, 557 (1977).
- [40] P. Pulay und F. Török, *J. Mol. Struct.* **29**, 239 (1975).
- [41] C.E. Blom, L.P. Otto und C. Altona, *Mol. Phys.* **32**, 1137 (1976).
- [42] C.E. Blom und C. Altona, *Mol. Phys.* **33**, 875 (1977).
- [43] K.B. Wiberg, *J. Mol. Struct.* **244**, 61 (1990).
- [44] N. Tanaka, Y. Hamada, Y. Sugawara, M. Tsuboi, S. Kato und K. Morokuma, *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 245 (1983).

- [45] J.A. Pople, H.B. Schlegel, R. Krishnan, D.J. Defrees, J.S. Binkley, M.J. Frisch, R.A. Whiteside, R.F. Hout und W.J. Hehre, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **15**, 269 (1981).
- [46] R. Dutler, A. Rauk und R.A. Shaw, *J. Phys. Chem.* **94**, 118 (1990).
- [47] A. Givan und A. Loewenschuss, *J. Mol. Struct.* **98**, 231 (1983).
- [48] Y. Xie, K. Fan und J.E. Boggs, *Mol. Phys.* **58**, 401 (1986).
- [49] D.W. Scott, *J. Mol. Spectrosc.* **37**, 77 (1971).
- [50] R.L. Redington, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 171 (1977).
- [51] J.C. Evans, *Spectrochim. Acta* **16**, 428 (1960).
- [52] R.A. Shaw, H. Wieser, R. Dutler und A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5401 (1990).
- [53] G. Banhegyi, P. Pulay und G. Fogarasi, *Spectrochim. Acta A* **39**, 761 (1983).
- [54] R. Liu, X. Zhou und P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **96**, 4225 (1992).
- [55] A. Kuwae und K. Machida, *Spectrochim. Acta A* **35**, 27 (1979).
- [56] H.D. Bist, J.C.D. Brand und D.R. Williams, *J. Mol. Spectrosc.* **24**, 402 (1967).
- [57] P. Adamek, K. Volka, Z. Ksandr und I. Stibor, *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 252 (1973).
- [58] J. Banki, F. Billes, M. Gal, A. Grofcsik, G. Jalsovszky und L. Sztraka, *J. Mol. Struct.* **142**, 351 (1986).
- [59] J.H.S. Green und D.J. Harrison, *Spectrochim. Acta A* **32**, 1265 (1976).
- [60] J.H.S. Green und D.J. Harrison, *Spectrochim. Acta A* **32**, 1279 (1976).
- [61] H. Susi und J.S. Ard, *Spectrochim. Acta A* **27**, 1549 (1971).
- [62] M. Szczesniak, M.J. Nowak, H. Rostkowska, K. Szczepaniak, W.B. Person und D. Shugar, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5969 (1983).
- [63] P. Csaszar, G. Harsanyi und J.E. Boggs, *Int. J. Quantum Chem.* **33**, 1 (1988).
- [64] G. Dellepiane und J. Overend, *Spectrochim. Acta* **22**, 593 (1966).
- [65] J.C.D. Brand und D.G. Williamson, *Discuss. Faraday Soc.* **35**, 184 (1963).
- [66] Z. Niu, K.M. Dunn und J.E. Boggs, *Mol. Phys.* **55**, 421 (1985).
- [67] M. Quack und M. Stockburger, *J. Mol. Spectrosc.* **43**, 87 (1972).
- [68] N.W. Larsen, E.L. Hansen und F.M. Nicolaisen, *Chem. Phys. Lett.* **43**, 584 (1976).

- [69] B.M. Shepard und A.L. Young, in *Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds*, herausgegeben von R.E. Tucker, A.L. Young und A.P. Gray, (Plenum Press, New York, 1993).
- [70] M.M. Mossoba, R.A. Niemann und J.Y.T. Chen, *Anal. Chem.* **61**, 1678 (1989).
- [71] J. Grainger, V.V. Reddy und D.G. Patterson, *Appl. Spectrosc.* **42**, 643 (1988).
- [72] D.F. Gurka, S. Billets, J.W. Brasch und C.J. Riggle, *Anal. Chem.* **57**, 1975 (1985).
- [73] D.F. Gurka, J.W. Brasch, R.H. Barnes, C.J. Riggle und S. Bourne, *Appl. Spectrosc.* **40**, 978 (1986).
- [74] J. Grainger und L.T. Gelbaum, *Appl. Spectrosc.* **41**, 809 (1987).
- [75] F.P. Boer, F.P. Van Remoortere, P.P. North und M.A. Newman, *Acta Crystallogr. B* **28**, 1023 (1972).
- [76] J.A. Altmann, N.C. Handy und V.E. Ingamells, *Int. J. Quantum Chem.* **57**, 533 (1996).
- [77] J.A. Altmann, N.C. Handy und V.E. Ingamells, *Mol. Phys.* **92**, 339 (1997).
- [78] P. Pulay, S. 153, in *Applications of Electronic Structure Theory*, herausgegeben von H.F. Schaefer, (Plenum Press, New York, 1977).
- [79] K. Gustav und M. Storch, *Int. J. Quantum Chem.* **38**, 1 (1990).
- [80] K. Gustav und M. Storch, *Int. J. Quantum Chem.* **38**, 25 (1990).
- [81] A.G. Anderson und B.M. Steckler, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4941 (1959).
- [82] H.J. Tobler, A. Bauder und H.H. Günthard, *J. Mol. Struct.* **18**, 239 (1965).
- [83] M. Beer und H.C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **23**, 1390 (1955).
- [84] P.M. Rentzepis, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 717 (1969).
- [85] F. Negri und M.Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* **99**, 4318 (1993).
- [86] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).
- [87] P. Pulay und T. Hamilton, *J. Chem. Phys.* **88**, 4926 (1988).
- [88] J.M. Bofill und P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **90**, 3637 (1989).
- [89] P. Pulay und J.M. Bofill, *Chem. Phys. Lett.* **156**, 501 (1989).
- [90] D. Hegarty und M.A. Robb, *Mol. Phys.* **38**, 1795 (1979).

- [91] R.H.E. Eade und M.A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 362 (1981).
- [92] J.M. Robertson und H.M.M. Shearer, *Nature* **177**, 885 (1956).
- [93] Y. Takeuchi und R. Pepinsky, *Science* **124**, 126 (1956).
- [94] J.M. Robertson, H.M.M. Shearer, G.A. Sim und D.G. Watson, *Acta Cryst.* **15**, 1 (1962).
- [95] G.S. Pawley, *Acta Cryst.* **18**, 560 (1965).
- [96] A.W. Hanson, *Acta Cryst.* **19**, 19 (1965).
- [97] O. Bastiansen und J.L. Derissen, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1319 (1966).
- [98] M.J.S. Dewar und M.L. McKee, *Pure Appl. Chem.* **52**, 1431 (1980).
- [99] R.C. Haddon und K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3516 (1982).
- [100] S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 67 (1993).
- [101] K.A. Brueckner, *Phys. Rev.* **96**, 508 (1954).
- [102] N.C. Handy, J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari und G.W. Trucks, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 185 (1989).
- [103] K. Raghavachari, J.A. Pople, E.S. Replogle, M. Head-Gordon und N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **167**, 115 (1990).
- [104] G. Fogarasi, R. Liu und P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **97**, 4036 (1993).
- [105] A. Bree, A.J. Pal und C. Taliani, *Spectrochim. Acta A* **46**, 1767 (1990).
- [106] D. Steele, *Spectrochim. Acta A* **23**, 1599 (1967).
- [107] B.N. Cyvin und S.J. Cyvin, *Spectrosc. Lett.* **15**, 549 (1982).
- [108] R.M. Hochstrasser und C.A. Nyi, *J. Chem. Phys.* **70**, 1112 (1979).
- [109] A. van Tets und H.H. Günthard, *Spectrochim. Acta* **19**, 1495 (1963).
- [110] R.S. Chao und R.K. Khanna, *Spectrochim. Acta A* **33**, 53 (1977).
- [111] C.J. Pouchert, *The Aldrich Library of FT-IR Spectra, 1st ed., Vol. 3*, (Aldrich, Milwaukee, 1989).
- [112] P.B. Ghosh und M.W. Whitehouse, *J. Med. Chem.* **11**, 305 (1968).
- [113] M.W. Whitehouse und P.B. Ghosh, *Biochem. Pharmacol.* **17**, 158 (1968).
- [114] P.B. Ghosh und M.W. Whitehouse, *J. Med. Chem.* **12**, 505 (1969).

- [115] P.B. Ghosh, B. Ternai und M.W. Whitehouse, *J. Med. Chem.* **15**, 255 (1972).
- [116] V.C. Barry, J.G. Belton, M.L. Conalty, K. Hellmann und T.A. Connors, *Proc. Int. Congr. Chemother.* **8**, 97 (1976).
- [117] J. McCann, N.E. Spingarn, J. Kobari und B.N. Ames, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **7**, 979 (1975).
- [118] W.P. Terhorst, *U.S. Patent* 2302384 (1942).
- [119] W.P. Terhorst, *U.S. Patent* 2424199 (1947).
- [120] D. Dalmonti und E. Sandri, *Belgisches Patent* 660379 (1965).
- [121] R. Iwamoto, H. Sakata, K. Okumura, A. Hongo und S. Sekiguchi, *Japanisches Patent* 6716629 (1977).
- [122] D. Vichard, J.-C. Halle, B. Huguet, M.-J. Pouet, D. Riou und F. Terrier, *Chem. Commun.* 791 (1998).
- [123] K.-J. Hwang, I. Jo, Y.A. Shin, S.-E. Yoo und J.H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **36**, 3337 (1995).
- [124] F. Willenbrock und K. Brocklehurst, *Biochem. J.* **238**, 103 (1986).
- [125] A. Gasco und A.J. Boulton, *Adv. Heterocycl. Chem.* **29**, 251 (1981).
- [126] P. Droste, *Ann. Chem.* **307**, 49 (1899).
- [127] A.J. Boulton und P.B. Ghosh, *Adv. Heterocycl. Chem.* **10**, 1 (1969).
- [128] R.M. Paton, Band 6, S. 393, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, herausgegeben von A. R. Katritzky, (Pergamon Press, New York, 1984).
- [129] W. Śliwa und A. Thomas, *Heterocycles* **23**, 399 (1985).
- [130] A.R. Katritzky und M.F. Gordeev, *Heterocycles* **35**, 483 (1993).
- [131] W. Friedrichsen, *Reactivity of Heterocyclic Ring*, Band E8c, S. 236, in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, herausgegeben von E. Schaumann, (Thieme, Stuttgart, 1994).
- [132] P. Diehl, H.A. Christ und F.B. Mallory, *Helv. Chim. Acta* **45**, 504 (1962).
- [133] G. Kresze und H. Bathelt, *Tetrahedron* **29**, 1043 (1973).
- [134] P. Häussinger und G. Kresze, *Tetrahedron* **34**, 689 (1978).
- [135] N.P. Hacker, *J. Org. Chem.* **56**, 5216 (1991).

- [136] I.R. Dunkin, M.A. Lynch, A.J. Boulton und N. Henderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1178 (1991).
- [137] S. Murata und H. Tomioka, *Chem. Lett.* 57 (1992).
- [138] M. Ponder, J.E. Fowler und H.F. Schaefer, *J. Org. Chem.* **59**, 6431 (1994).
- [139] W. Friedrichsen, *J. Phys. Chem.* **98**, 12933 (1994).
- [140] K.-I. Dahlqvist und S. Forsen, *J. Magn. Reson.* **2**, 61 (1970).
- [141] F.A.L. Anet und I. Yavari, *Org. Magn. Reson.* **8**, 158 (1976).
- [142] D. Britton und J.M. Olson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35**, 3076 (1979).
- [143] J.M. Seminario, M.C. Concha und P. Politzer, *J. Comput. Chem.* **13**, 177 (1992).
- [144] J.P. Foster und F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7211 (1980).
- [145] A.E. Reed und F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 1736 (1985).
- [146] G. Tappi, *Gazz. Chim. Ital.* **71**, 111 (1941).
- [147] D.A. Dieterich, I.C. Paul und D.Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6372 (1974).
- [148] C.K. Prout, T.S. Cameron, R.M.A. Dunn und O.J.R. Hodder, *Acta Cryst.* **B27**, 1310 (1971).
- [149] S. Marriott, R.D. Topsom und B.G. Gowenlock, *J. Phys. Chem.* **94**, 5220 (1990).
- [150] Q. Zhang, R.L. Bell und T.N. Truong, *J. Phys. Chem.* **99**, 592 (1995).
- [151] M.N. Glukhovtsev, R.D. Bach, A. Pross und L. Radom, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 558 (1996).
- [152] T.J. Lee und P.R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **23**, 199 (1989).
- [153] P.R. Taylor, Band 58, S. 325, in *Lecture Notes in Chemistry*, herausgegeben von B.O. Roos, (Springer Verlag, Heidelberg, 1992).
- [154] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer und J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, (J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1986).
- [155] G.M. Bradley und H.L. Strauss, *J. Phys. Chem.* **79**, 1953 (1975).
- [156] *J. Chem. Phys.* **23**, 1997 (1955).
- [157] J. Breidung und W. Thiel, *Theor. Chim. Acta* **100**, 183 (1998).
- [158] J. Breidung, W. Thiel, J. Gauss und J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **110**, 3687 (1999).

- [159] P. Botschwina, M. Oswald, J. Flügge, Ä. Heyl und R. Oswald, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 117 (1993).
- [160] U. Fleischer, J. Baker und P. Pulay, Posterbeitrag auf dem 34. Symposium für Theoretische Chemie, Gwatt (CH), 1998.
- [161] J. Baker, A.A. Jarzecki und P. Pulay, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1412 (1998).
- [162] R.E. Stratman, G.E. Scuseria und M.J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 213 (1996).
- [163] M.C. Strain, G.E. Scuseria und M.J. Frisch, *Science* **271**, 51 (1996).
- [164] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 151 (1983).
- [165] P. Pulay und S. Sæbø, *J. Chem. Phys.* **81**, 1901 (1984).
- [166] S. Sæbø und P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 13 (1985).
- [167] S. Sæbø und P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **88**, 1884 (1988).
- [168] S. Sæbø und P. Pulay, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 213 (1993).
- [169] S. Diner, J.P. Malrieu und P. Claverie, *Theor. Chim. Acta* **13**, 18 (1969).
- [170] J.M. Cullen und M.C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **9**, 343 (1975).
- [171] G. Stollhoff und P. Fulde, *J. Chem. Phys.* **73**, 4548 (1980).
- [172] B. Kirtman und C. deMeilo, *J. Chem. Phys.* **75**, 4592 (1981).
- [173] P. Otto und J. Ladik, *Int. J. Quantum Chem.* **22**, 169 (1982).
- [174] W.D. Laidig, G.D. Purvis III und R.J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **16**, 561 (1982).
- [175] W.D. Laidig, G.D. Purvis III und R.J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **97**, 209 (1983).
- [176] E. Kapuy, Z. Csepes und C. Kozmutza, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 981 (1983).
- [177] W. Förner, J. Ladik, P. Otto und J. Cizek, *Chem. Phys.* **97**, 1985 (1985).
- [178] J. Pipek und J. Ladik, *Chem. Phys.* **102**, 445 (1986).
- [179] B. Kirtman und C.E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* **85**, 2791 (1986).
- [180] G. Stollhoff und P. Vasilopoulos, *J. Chem. Phys.* **84**, 2744 (1986).
- [181] E. Kapuy, F. Bartha, F. Bogar und C. Kozmutza, *Theor. Chim. Acta* **72**, 337 (1987).
- [182] E. Kapuy, F. Bartha, F. Bogar, F. Csepes und C. Kozmutza, *Int. J. Quantum Chem.* **38**, 139 (1990).



- [183] C. Kozmutza und E. Kapuy, *Int. J. Quantum Chem.* **38**, 665 (1990).
- [184] E. Kapuy und C. Kozmutza, *J. Chem. Phys.* **94**, 5565 (1991).
- [185] C. Kozmutza und E. Kapuy, *J. Comput. Chem.* **12**, 953 (1991).
- [186] S. Sæbø und P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **86**, 914 (1987).
- [187] M. Häser und J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **96**, 489 (1992).
- [188] P.Y. Ayala und G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 3660 (1999).
- [189] A. Komornicki und G. Fitzgerald, *J. Chem. Phys.* **98**, 1398 (1993).
- [190] M. Feyereisen, G. Fitzgerald und A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 359 (1993).
- [191] D.E. Bernholdt und R.J. Harrison, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 477 (1996).
- [192] P.E. Maslen und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 102 (1998).
- [193] C.A. White M. Head-Gordon, P.E. Maslen, *J. Chem. Phys.* **108**, 616 (1998).
- [194] P.E. Maslen und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **109**, 7093 (1998).
- [195] R.B. Murphy, M.D. Beachy, R.A. Friesner und M.N. Rignalda, *J. Chem. Phys.* **103**, 1481 (1995).
- [196] G. Reynold, T.J. Martinez und E.A. Carter, *J. Chem. Phys.* **105**, 6455 (1996).
- [197] P. Pulay und S. Sæbø, *Theor. Chim. Acta* **69**, 357 (1986).
- [198] S.F. Boys, S. 253, in *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, herausgegeben von P.O. Löwdin, (Academic Press, New York, 1968).
- [199] P. Pipek und P.G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **90**, 4916 (1989).
- [200] C. Edmiston und K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **43**, 79 (1965).
- [201] W. von Niessen, *J. Chem. Phys.* **56**, 4290 (1972).
- [202] J.W. Boughton und P. Pulay, *J. Comput. Chem.* **14**, 736 (1993).
- [203] N. Runeberg, M. Schütz und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **110**, 7210 (1999).
- [204] A. Szabo und N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, (McGraw-Hill, New York, 1989).
- [205] K.C. Tang, *J. Chem. Phys.* **52**, 997 (1970).
- [206] H.-J. Werner und W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **73**, 2342 (1980).

- [207] V.R. Saunders und J.H. van Lenthe, *Mol. Phys.* **48**, 923 (1983).
- [208] P.R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.* **31**, 521 (1987).
- [209] S. Sæbø und J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **154**, 83 (1989).
- [210] M. Head-Gordon, J.A. Pople und M.J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 503 (1988).
- [211] M.J. Frisch, M. Head-Gordon und J.A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 281 (1990).
- [212] S. Wilson, *Methods in Computational Chemistry*, (Plenum Press, New York, 1987).
- [213] I. Shavitt, S. 189, in *Methods of Molecular Electronic Structure Theory*, herausgegeben von H.F. Schaefer, (Plenum Press, New York, 1977).
- [214] J. Almlöf, K. Faegri und K. Korsell, *J. Comput. Chem.* **3**, 385 (1982).
- [215] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kömel, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165 (1989).
- [216] A.M. Márquez und M. Dupuis, *J. Comput. Chem.* **16**, 395 (1995).
- [217] I.M.B. Nielsen und E.T. Seidl, *J. Comput. Chem.* **16**, 1301 (1995).
- [218] A.T. Wong, R.J. Harrison und A.P. Rendell, *Theor. Chim. Acta* **93**, 317 (1996).
- [219] M. Schütz und R. Lindh, *Theor. Chim. Acta* **95**, 13 (1997).
- [220] G. Hetzer, P. Pulay und H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 143 (1998).
- [221] TEXAS 96, P. Pulay, K. Wolinski, University of Arkansas, Fayetteville, 1996.
- [222] R. Ditchfield, W.J. Hehre und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- [223] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [224] C. Hampel und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **104**, 6286 (1996).
- [225] E.A. Hylleraas, *Z. Phys.* **65**, 209 (1930).
- [226] T. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [227] F. Weigend und M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **97**, 331 (1997).
- [228] J.W. Boughton und P. Pulay, *Int. J. Quantum Chem.* **47**, 49 (1993).
- [229] M. Schütz, G. Hetzer und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **111**, 5692 (1999).
- [230] C. Hollister und O. Sinanoglu, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 13 (1966).

- [231] V. Kellö, M. Urban, J. Noga und G.H.F. Diercksen, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5864 (1984).
- [232] H. Margenau und N.R. Kestner, *Theory of Intermolecular Forces*, (Pergamon Press, Oxford, 1971).
- [233] D. Rumelhart, G. Hinton und R. Williams, *Nature* **323**, 533 (1986).
- [234] M.E. Brewster, M.J. Huang, A. Harget und N. Bodor, *Tetrahedron* **48**, 3463 (1992).
- [235] J.A. Darsey, D.W. Noid, B. Wunderlich und L. Tsoukalas, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **12**, 325 (1991).
- [236] D.J. Tozer, V.E. Ingamells und N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **105**, 9200 (1996).
- [237] J. Zupan und J. Gasteiger, *Neural networks in chemistry and drug design.*, (VCH, Weinheim, 1999).
- [238] P. Peretto, *An Introduction of the Modeling of Neural Networks*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [239] Z. Li, Z. Cheng und T. Li, *Anal. Chem.* **65**, 393 (1993).
- [240] P.C. Hariharan und J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
- [241] S. Sæbø und P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **86**, 914 (1987).
- [242] K. Kuchitsu und L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **36**, 2460 (1962).
- [243] K. Kuchitsu, J.P. Guillory und L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **49**, 2488 (1965).
- [244] C.P. Courtney, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles* **73**, 5 (1959).
- [245] G. Strey und I.M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **59**, 103 (1976).
- [246] S. Sæbø, W. Tong und P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **98**, 2170 (1993).
- [247] R.A. Kendall, R.J. Harrison und T. Dunning, *J. Chem. Phys.* **96**, 6769 (1992).
- [248] P. Nösberger, A. Bauder und H.H. Günthard, *Chem. Phys.* **1**, 418 (1973).
- [249] G.O. Sorensen, L. Mohler und N. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Struct.* **20**, 119 (1974).
- [250] L. Nygaard, J.T. Nielson, J. Kirchheiner, J. Maltesen, N. Rastrup-Andersen und G.O. Sorensen, *J. Mol. Struct.* **3**, 491 (1969).
- [251] U. Blukis, P.H. Kasai und R.J. Myers, *J. Chem. Phys.* **38**, 2753 (1963).
- [252] J.E. Wollrab und V.W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **48**, 5058 (1968).

- [253] W. Pyckhout, C. van Alsenoy und H.J. Geise, *J. Mol. Struct.* **144**, 265 (1986).
- [254] M. Kitano und K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 3048 (1973).
- [255] J.M.L. Martin, T.J. Lee und P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **108**, 676 (1998).
- [256] K.B. Wiberg, V.A. Walters, K.N. Wong und S.D. Colson, *J. Phys. Chem.* **88**, 6067 (1984).
- [257] Y. Thiel, V.A. Walters, K.B. Wiberg und S.D. Colson, *Int. J. Quantum Chem.* **39**, 423 (1991).
- [258] G. Fogarasi und A. Balazs, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **133**, 105 (1985).
- [259] G. Gamer und H. Wolf, *Spectrochim. Acta, Part A* **29**, 129 (1973).
- [260] W. Pyckhout, C. van Alsenoy und H.J. Geise, *J. Mol. Struct.* **144**, 265 (1986).
- [261] D.W. Scott, *J. Mol. Spectrosc.* **37**, 77 (1971).
- [262] J.C. Evans, *Spectrochim. Acta* **16**, 428 (1960).
- [263] J. Gauss und D. Cremer, *Advances in Quantum Chemistry* **23**, 205 (1992).
- [264] J.A. Pople, M. Head-Gordon und K. Raghavachari, *JCP* **87**, 5968 (1987).
- [265] C. Hampel, K. Peterson und H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 1 (1992).
- [266] P. Pulay, S. Sæbø und W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **81**, 1901 (1984).
- [267] J. Gauss und D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **150**, 280 (1988).
- [268] L. Adamowicz, W.D. Laidig und R.J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **18**, 245 (1984).
- [269] J. Gerratt und I.M. Mills, *J. Chem. Phys.* **49**, 1719 (1968).
- [270] Y. Osamura, Y. Yamaguchi, P. Saxe, D.J. Fox, M.A. Vincent und H.F. Schaefer, *J. Mol. Struct.* **103**, 183 (1983).
- [271] M.J. Frisch, M. Head-Gordon und J.A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 275 (1990).
- [272] T. Busch, A. Degli Eposti und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **94**, 6708 (1991).
- [273] N.C. Handy und H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **81**, 5031 (1984).
- [274] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980).

- 
- [275] MOLPRO is a package of *ab initio* programs written by H.-J. Werner and P. J. Knowles, with contributions from R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Leininger, R. Lindh, A. W. Lloyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A.J. Stone, and T. Thorsteinsson. Version 2000.4, University of Birmingham, UK, 1999. (see <http://www.tc.bham.ac.uk/molpro/>) .
- [276] T.I. Godovikova, S.P. Golova, Y.A. Strelenko, M.Y. Antipin, Y.T. Struchkov und L.I. Khmel'nitskii, *Mendeleev Commun.* 7 (1994).
- [277] M.W. Wong, R. Leung-Toung und C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2465 (1993).
- [278] C. ZhaoXu, X. Heming und S. Wenyu, *J. Mol. Struct.* **460**, 167 (1999).
- [279] M. Schütz und H.-J. Werner, Manuskript in Vorbereitung.

## Eigene Schriften

- [R1] G. Rauhut und T. Clark, "A multicenter point charge model for high-quality molecular electrostatic potentials from AM1 calculations", *J. Comput. Chem.*, **14** 503 (1993).
- [R2] G. Rauhut und T. Clark, "Electron-transfer reactions: AM1 and *ab initio* studies on self-exchange in *p*-diaminobenzene systems", *J. Am. Chem. Soc.*, **115** 9127 (1993).
- [R3] G. Rauhut, T. Clark und T. Steinke, "A numerical self-consistent reaction field (SCRF) model for ground and excited states in NDDO-based methods", *J. Am. Chem. Soc.*, **115** 9174 (1993).
- [R4] G. Rauhut und T. Clark, "High-quality molecular electrostatic potentials from AM1 calculations", *J. Mol. Graphics*, **11** 64 (1993).
- [R5] G. Rauhut und T. Clark, "Molecular orbital studies of electron-transfer reactions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90** 1783 (1994).
- [R6] B. Beck, G. Rauhut und T. Clark, "The natural atomic orbital point charge model for PM3: Multipole moments and molecular electrostatic potentials", *J. Comput. Chem.*, **15** 1064 (1994).
- [R7] G. Grampp und G. Rauhut, "Experimental and theoretical estimations of the solvent independence of the electronic coupling matrix element for an organic homogeneous electron self-exchange reaction", *J. Phys. Chem.*, **99** 1815 (1995).
- [R8]\* G. Rauhut und P. Pulay, "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", *J. Phys. Chem.*, **99** 3093 (1995).
- [R9]\* G. Rauhut und P. Pulay, "Identification of isomers from calculated vibrational spectra. A density functional study of tetrachlorinated dibenzodioxins", *J. Am. Chem. Soc.*, **117** 4167 (1995).

- [R10] T. Clark, G. Rauhut und A. Breindl, "A combined semiempirical MO/neural net technique for estimating  $^{13}\text{C}$  chemical shifts", *J. Mol. Mod.*, **1**, 22 (1995).
- [R11]\* P.M. Kozłowski, G. Rauhut und P. Pulay, "Symmetry breaking, structure and definite vibrational assignment for azulene. Multiconfigurational and density functional results.", *J. Chem. Phys.*, **103** 5650 (1995).
- [R12]\* G. Rauhut, J.W. Boughton und P. Pulay, "Modeling localized electron pair correlation energies", *J. Chem. Phys.*, **102** 5662 (1995).
- [R13] G. Rauhut und P. Pulay, "Considerations regarding the local treatment of Laplace transform MPPT", *Chem. Phys. Lett.*, **248** 223 (1996).
- [R14] G. Rauhut, S. Puyear, K. Wolinski und P. Pulay, "Comparison of NMR chemical shieldings calculated from Hartree-Fock and density functional wavefunctions using gauge-including atomic orbitals", *J. Phys. Chem.*, **100** 6310 (1996).
- [R15]\* G. Rauhut, "A combined *ab initio* and density functional study of the ring chain tautomerism in benzofurazan-1-oxide", *J. Comput. Chem.*, **17** 1848 (1996).
- [R16]\* G. Rauhut, A.A. Jarzecki und P. Pulay, "A density functional based vibrational study of conformational isomers: The molecular rearrangement of benzofuroxan", *J. Comput. Chem.*, **18** 489 (1997).
- [R17]\* A. El Azhary, G. Rauhut, P. Pulay und H.-J. Werner, "Analytical energy gradients for local second order Møller-Plesset perturbation theory", *J. Chem. Phys.*, **108** 5185 (1998).
- [R18] M. Schütz, G. Rauhut und H.-J. Werner, "Local treatment of electron correlation in molecular clusters: Structures and stabilities of  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=2-4$ ", *J. Phys. Chem. A*, **115** 5997 (1998).
- [R19]\* G. Rauhut, P. Pulay und H.-J. Werner, "An integral transformation with low-order scaling for large local second-order Møller-Plesset calculations", *J. Comput. Chem.*, **15** 1241 (1998).

- [R20] F. Eckert und G. Rauhut, "A computational study on the reaction mechanism of the Boulton-Katritzky rearrangement", *J. Am. Chem. Soc.*, **120** 13478 (1998).
- [R21]\* G. Rauhut, A. El Azhary, F. Eckert, U. Schumann und H.-J. Werner, "Impact of local approximations on MP2 vibrational frequencies", *Spectrochimica Acta A*, **55** 647 (1999).
- [R22] G. Rauhut, F. Eckert, A.R. Katritzky und P.J. Steel, "A theoretical and experimental study of the molecular rearrangement of 5-methyl-4-nitrobenzofuroxan", *J. Am. Chem. Soc.*, **121** 6700 (1999).
- [R23] G. Rauhut, F. Eckert, "Quantum chemical studies on the reactivity of electron-rich heterocycles: benzofuroxans", *Science Progress*, **82**, 209 (1999).
- [R24] G. Rauhut, F. Eckert, "A computational study on mechanism and kinetics of the pyrolysis of 2-nitrophenyl azide", *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9086 (1999).
- [R25] G. Rauhut, F. Eckert, "Quantum chemical studies on heterocyclic rearrangements in benzofuroxans: reaction paths, vibrational spectra, and rate constants", in *High Performance Computing in Science and Engineering*, E. Krause, W. Jäger (Eds.), Heidelberg, Springer, (2000), 183.

Wesentliche Teile der mit \* gekennzeichneten Artikel haben Eingang in diese Arbeit gefunden. Fast alle anderen Artikel werden an verschiedenen Stellen dieser Arbeit als kurzer Hinweis zitiert, das Material dieser Artikel wurde jedoch in dieser Arbeit nicht verwendet.