

Theorie und Berechnung  
intermolekularer Wechselwirkungen

Adrian Daniel Boese

Habilitationsschrift

Universität Potsdam

November 2017

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
URN urn:nbn:de:kobv:517-opus4-412867  
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-412867>

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>...</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitende Worte	...	1
1.2	Aufbau der Arbeit	...	3
<b>2.</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>...</b>	<b>3</b>
2.1	Schrödinger- und Dirac-Gleichungen	...	3
2.2	Hartree-Fock Theorie	...	5
2.3	Post-Hartree-Fock Methoden	...	10
2.3.1	Störungstheoretische Ansätze (Møller-Plesset Störungstheorie)	...	11
2.3.2	Configuration Interaction und Quadratic Configuration Interaction	...	14
2.3.3	Coupled-Cluster Theorien und Brueckner Doubles	...	16
2.4	Basissatzsuperpositionsfehler, Basissatzextrapolationen, explizit korrelierte Methoden und Extrapolationsmethoden	...	17
2.5	Dichtefunktionaltheorie (DFT)	...	23
2.5.1	Das gleichmäßig verteilte Elektronengas (UEG)	...	24
2.5.2	Gradientenkorrigierte Funktionale und Kohn-Sham-Gleichungen	...	27
2.5.3	meta-GGA Funktionale	...	34
2.5.4	Hybridfunktionale	...	36
2.5.5	Allgemeine Betrachtungen	...	38
2.6	Kraftfelder	...	41
2.7	Eingebettete QM/MM oder QM/QM' Verfahren	...	44
2.8	Symmetrieadaptierte Störungstheorie (SAPT)	...	45
<b>3.</b>	<b>Theoretische Methoden für die Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen</b>	<b>...</b>	<b>47</b>
3.1	In der Gasphase	...	47
3.1.1	Referenzmethoden: Extrapolationsmethoden (W3) <sup>H1,H2,H3</sup>	...	47
3.1.2	Dichtefunktionaltheorie (HCTH/407+ und BMK) <sup>H1,H4</sup>	...	64
3.1.3	Symmetrieadaptierte Störungstheorie (ZMP-SAPT) <sup>H4</sup>	...	78
3.1.4	Semiempirische Kraftfelder <sup>H5</sup>	...	82
3.2	Im molekularen Festkörper	...	90
3.2.1	QM:MM: Untersuchung von supramolekularen Synthonen mit Multiple-Minima Hypersurfaces-2 (MMH-2) <sup>H6</sup>	...	90
3.2.2	Fragment-basierte QM:QM' Methoden <sup>H7</sup>	...	94
<b>4.</b>	<b>Anwendungen: Die Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen</b>	<b>...</b>	<b>100</b>
4.1	In der Gasphase	...	100
4.1.1	Referenzmethoden und DFT: Wasserstoffbrücken und deren Eigenschaften <sup>H8,H9,H10,H11,H12</sup>	...	100
4.1.2	DFT: Vibrationsanalysen und Interaktionen von Geladenen Systemen <sup>H5,H13,H14,H15,H16,H17,H18</sup>	...	118
4.1.3	Van-der-Waals gebundene Komplexe <sup>H5</sup>	...	131
4.1.4	Biomoleküle: Die Wechselwirkung von Flavonoiden mit Aminosäuren <sup>H19</sup>	...	133
4.2	Auf Oberflächen	...	141
4.2.1	Aggregation von Goldatomen auf Gold-Oberflächen <sup>H20</sup>	...	141

4.2.2	Adsorption kleiner Moleküle auf Magnesiumoxid und Natriumchlorid <sup>H21,H22,H23</sup>	...	144
4.2.3	NO auf siliziumunterstütztem Vanadiumoxid <sup>H24</sup>	...	172
4.2.4	Nitroverbindungen auf $\alpha$ -Quarz <sup>H25,H26</sup>	...	178
4.3	Im Molekularen Festkörper	...	181
4.3.1	Ethylacetat <sup>H27</sup>	...	181
4.3.2	THT und THF <sup>H28</sup>	...	185
4.3.3	Tetravinyl(Elementgruppe-14)verbindungen <sup>H29</sup>	...	188
4.3.4	Alkankristalle <sup>H7</sup>	...	191
5.	Zusammenfassung	...	194
6.	Ausblick	...	197
7.	Anhang	...	199
8.	Veröffentlichungen	...	222
8.1	Veröffentlichungen im Zuge der Habilitationsschrift	...	222
8.2	Veröffentlichungen, die während der Habilitationszeit erschienen sind, aber in die Habilitationsschrift nicht eingegangen sind	...	223
8.3	Weitere Veröffentlichungen	...	224
8.4	Bibliographie	...	224
8.5	Literaturliste	...	224

## 1. Einleitung

### 1.1 Einleitende Worte

Intermolekulare Wechselwirkungen sind verantwortlich für den flüssigen und festen Zustand organischer Verbindungen. Damit haben sie eine Bedeutung, die nahezu alle materiellen Bereiche unserer Existenz umfasst. Durch ihre große Reichweite dirigieren sie den Anfang chemischer Reaktionen in allen mobilen Phasen und schließlich sind sie wesentlich an allen biochemischen Prozessen beteiligt.

Intermolekulare Wechselwirkungen umfassen den Bereich attraktiver (als van-der-Waals Kräfte bezeichnet) und repulsiver Kräfte, die sich aus dispersiven Kräften, sowie aus den elektrostatischen Kräften zusammensetzen. Die komplexe Natur bewirkt, dass eine exakte Beschreibung mittels quantenchemischer Methoden erst in den letzten Jahren an Bedeutung gewinnt.

Intermolekulare Wechselwirkungen bilden eine Brücke zwischen verschiedenen Größenordnungen: Von der Nano-Skala, in der starke Wechselwirkungen stattfinden (im Bereich von Picometern bis zu Nanometern), bis hin zur Makro-Skala, die sich im Bereich von wenigen Mikrometern bewegt. Ohne das weitgehende Verständnis dieser Effekte wäre die moderne Wissenschaft, wie beispielsweise die Nanotechnologie nicht möglich, die versucht, Erkenntnisse über kleine Einzelmoleküle auf unsere makromolekulare Welt zu übertragen.

Zu der Gruppe der intermolekularen Wechselwirkungen gehören auch die Wasserstoffbrückenbindungen des Typs X-H...Y (X und Y sind Elemente, die elektronegativer sind als H). Diese Gruppe wird in starke Wasserstoffbrücken mit ca. 15-40 kcal/mol bei H...Y Abständen von 2.2-2.5 Å, in mittlere Wasserstoffbrücken mit ca. 15 kcal/mol bei Abständen von 2.5-3.2 Å und in schwache Wasserstoffbrücken <4 kcal/mol bei Abständen > 3.2 Å eingeteilt. Die Einteilung ist fließend. Wichtig ist allerdings, dass diese Bindungen, obwohl sie so schwach sind, die gesamte Biosphäre beherrschen, was nicht zuletzt mit dem besonderen Charakter des Wassermoleküls zusammenhängt.

Auch wenn molekulare Kristalle in der Biosphäre eine untergeordnete Rolle spielen, so sind sie die idealen Studienobjekte der ansonsten hoch komplexen intermolekularen Wechselwirkungen. Ihre Phasenreinheit, abgesehen von Co-Kristallen wie Solvaten oder Hydraten, ihre weitgehend periodischen, geometrischen Anordnungen mit relativ geringer Dynamik, die kooperativen Effekte in den Kristallgittern und an ihren Oberflächen und nicht zuletzt die Möglichkeit, ihre Strukturen verlässlich durch Beugungsmethoden zu bestimmen, lassen es zu, mit theoretischen Methoden sich den Fragestellungen zu nähern, deren Bedeutung so umfassend ist.

Als Problem zeigt sich jedoch bei den schwachen, intermolekularen Wechselwirkungen, dass sie nur im Kollektiv, wie beispielsweise im Kristall, relevant werden, da sie an sich relativ klein sind. Extrem viele Kräfte wirken zusammen und ein kleiner Fehler der einzelnen Wechselwirkung summiert sich zu einem großen Fehler für das ganze System. Das verlangt eine hohe Genauigkeit für die Berechnung der schwachen Wechselwirkungen. Noch viel schwerer wirkt jedoch die Tatsache, dass bei den meisten quantenchemischen Methoden der Rechenaufwand mit der Anzahl der Elektronen skaliert ist. Selbst die schnellsten quantenchemischen Methoden steigen formal im Aufwand noch mit  $N^4$ , wobei N die Anzahl der Elektronen ist. Dies bedeutet dass ein System mit der doppelten Anzahl der

Elektronen *mindestens* das 16-fache der Rechenzeit benötigt, wenn wir von einem Skalierungsverhalten von  $N^4$  ausgehen. Hochgenaue Methoden skalieren mit  $N^7$  und erfordern damit das 128-fache der Rechenzeit, was eine Konfliktsituation bedeutet: Je mehr wechselwirkende Systeme berechnet werden sollen, desto genauer sollte die Berechnung sein und je genauer sie sein sollte, desto höher ist der Rechenaufwand.

Folglich ist eine intensive Methodenentwicklung erforderlich, die all diesen Tatsachen Rechnung trägt. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass dann, wenn eine Methode für ein System exzellente Ergebnisse liefert, sie für ein anderes System viel schlechter ist. Eine Methode, die alle Systeme gleich gut beschreibt, gibt es bislang nicht, so dass entweder ein Kompromiss gefunden werden muss oder man schneidet aus dem System Teile heraus, berechnet sie mit der dafür optimalen Methode und den Rest mit der dafür optimalen Methode. Das entspricht einer Strategie, die von den Nobelpreisträgern des Jahres 2013 Warschel, Karplus und Levitt für biochemische Reaktionen entwickelt wurde.

Eine vermeintliche Neuentwicklung oder Verbesserung von Methoden alleine reicht jedoch nicht aus, sie muss auch evaluiert werden. Hierbei sind möglichst unterschiedliche Systeme zu wählen und zu vergleichen, um einerseits weitere Strategien zu diskutieren oder andererseits deutlich zu machen, für welche Systeme die Methoden besser oder schlechter geeignet sind.

Computer werden laut Mooreschem Gesetz immer schneller und die Rechenleistung neuer Computerchips verdoppelt sich im Schnitt alle 20 Monate. Somit können mit der Zeit immer größere Systeme gerechnet und immer genauere Voraussagen gemacht werden. Deshalb hat die theoretische Chemie einen unschätzbaren Vorteil: Selbst ohne die Verbesserung der Methoden oder der Programme ist ein theoretischer Chemiker in der Lage, alle paar Jahre sehr viel größere Systeme oder die gleichen Systeme mit einer genaueren Methode zu rechnen.

Es gibt ein bekanntes Zitat von Paul Dirac,<sup>1</sup> (Nobelpreis 1933) aus dem Jahr 1929: „The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.“ Glücklicherweise stimmt die Aussage nicht ganz, denn es gibt verschiedene Teilaspekte der Chemie, die nicht vollständig durch diese physikalischen Gesetze beschrieben werden. Dennoch hatte Dirac mit dem Zitat teilweise recht, weshalb wir heute immer noch versuchen, die damals bekannten Gleichungen für große Systeme zu lösen und anzunähern. Denn das Zitat geht weiter: „It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.“

Der überwiegende Teil dieser Arbeit ist deshalb mit der Entwicklung neuer approximativer Methoden befasst, die berücksichtigen müssen, dass wir es mit einem vieldimensionalen Problem zu tun haben. Getestet sind die Methoden an Systemen, für die eine genaue Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen von besonderer Bedeutung ist, was ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit ist.

## 1.2 Aufbau der Arbeit

Im ersten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, die für das eingehende Verständnis erforderlich sind, kurz behandelt. Einiges davon mag Lehrbuchwissen sein, es ist aber notwendig, auch dieses kurz darzustellen, da die anderen verwendeten und auch weiter entwickelten Theorien, wie die Dichtefunktionaltheorie, darauf aufbauen. Andere Abschnitte mögen in Lehrbüchern weniger behandelt werden, und stellen oftmals auch eine andere Sichtweise auf die verwendeten Methoden dar. Wie so häufig, fangen die theoretischen Grundlagen mit der Schrödinger-Gleichung und der Hartree-Fock Theorie an, und gehen bis hin zur Dichtefunktionaltheorie (DFT), die das Thema der Doktorarbeit war, und zur Symmetrieadaptierten Störungstheorie (SAPT). Die letzten Grundlagen behandeln quantenmechanische Methoden eingebettet in weitere quantenmechanische Methoden (QM/QM) und molekülmechanische Methoden (QM/MM). Ohne diesen theoretischen Hintergrund wäre das darauffolgende Kapitel, die Weiterentwicklung der Methoden, die intermolekulare Wechselwirkungen beschreiben, weniger verständlich. Hier werden DFT, Kraftfelder, SAPT, QM/QM und QM/MM-Verfahren weiterentwickelt. Die Methodenentwicklung deckt vor allem zwei Systemklassen ab: Moleküle in der Gasphase und Moleküle im molekularen Festkörper. Das dritte, wissenschaftliche Kapitel behandelt dann die Anwendung, sowohl der neuen Methoden als auch zahlreicher Standardverfahren zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen. Auch hier wird erst von Molekülen in der Gasphase ausgegangen, um dann Oberflächen und Molekulare Festkörper zu berücksichtigen.

## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Schrödinger und Dirac-Gleichungen

Die Grundlage fast aller quantenchemischer Methoden ist die von Dirac in dem Zitat erwähnte zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung, die für ein Teilchen lautet:<sup>2-4</sup>

$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r)$	$(1)$
-----------------------------	-------

$\hat{H}$  stellt den Hamilton-Operator,  $\Psi$  die Wellenfunktion,  $r$  den Ortsvektor und  $E$  die Energie dar. Ausführlicher gilt:

$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + V(r)\Psi(r) = E\Psi(r)$	$(2)$
--	-------

Dies ist eine Differenzialgleichung zweiter Ordnung, in der  $V$  ein externes Potenzial darstellt (welches sich für viele Teilchen aus Kern-Kern, Kern-Elektron und Elektron-Elektron Wechselwirkung zusammensetzt),  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum dividiert durch  $2\pi$  und  $m$  die Masse. Eine solche Schrödinger-Gleichung kann für Elektronen und Atomkerne aufgestellt werden. Dann lautet der nichtrelativistische Hamiltonoperator in atomaren Einheiten (mit  $4\pi\epsilon_0=m_e=\hbar=1$ ):

$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}$	$(3)$
---	-------

Die Elektronen besitzen die Indizes  $ij$  und die Atomkerne  $\alpha\beta$ . Die ersten beiden Terme entsprechen der kinetischen Energie: einmal für die Atomkerne mit der Masse  $m_{\alpha}$  und einmal für die Elektronen mit der Elektronenmasse  $m_e$ . Die weiteren Terme sind die der Kern-Kern-Abstoßung mit den Kernladungen  $Z_{\alpha}$  und  $Z_{\beta}$ , der Kern-Elektron-Anziehung und der Elektron-Elektron-Abstoßung mit den jeweiligen Teilchenabständen  $r_{\alpha\beta}$ ,  $r_{i\alpha}$  und  $r_{ij}$ .

Die ersten Näherungen, die zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung verwendet werden, sind die Born-Oppenheimer bzw. die adiabatische Näherung.<sup>5</sup> Eine Ableitung der Born-

Oppenheimer Näherung wird durch Born selbst gegeben, denn allgemein kann man die Wellenfunktionen für die Bewegung der Atomkerne  $k$  und der Elektronen  $i$  als Summe darstellen:<sup>6</sup>

$\Psi(r, R) = \sum_k \sum_i \Psi_{n_k}(R) \Psi_{e_i}(r, R)$	(4)
---	-----

Hier sind  $r$  die elektronischen und  $R$  die nuklearen Koordinaten, wobei die elektronischen Wellenfunktionen die elektronische Schrödinger-Gleichung mit dem elektronischen Hamiltonoperator  $\hat{H}_e$ , der durch die elektronischen Terme in Gleichung (3) gegeben ist:

$\hat{H}_e \Psi_{e_i} = E_{e_i}(R) \Psi_{e_i}$	(5)
--	-----

Die Kern-Koordinaten werden festgehalten. Die adiabatische Näherung besagt, dass, wenn sich der Hamiltonoperator  $\hat{H}_e$  eines Systems durch eine gegebene Störung langsam genug ändert, der Zustand des Systems in guter Näherung in dem Grundzustand des Hamiltonoperators verbleibt:<sup>7</sup>

$\Psi(r, R) = \Psi_n(R) \Psi_e(r, R)$	(6)
---------------------------------------	-----

Betrachtet man die Wellenfunktion der Kerne, wird für die Schrödinger-Gleichung der Kerne in atomaren Einheiten erhalten (daher wird die Masse der Elektronen und das Plancksche Wirkungsquantum durch  $2\pi$  gleich 1 gesetzt):

$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \left\langle \Psi_e \left  -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} \right  \Psi_e \right\rangle_R + E_e(R) \right\} \Psi_n = E \Psi_n$	(7)
---	-----

Dies führt zur Born-Oppenheimer-Näherung, in der lediglich die elektronische Schrödinger-Gleichung (5) mit festgehaltenen Atompositionen gelöst wird. Da der zweite Term von der kinetischen Energie der Kerne und der Masse der Kerne (für Protonen 1836 der Masse der Elektronen) abhängig ist, kann der mittlere Teil der Gleichung (7) im Vergleich zur elektronischen Energie  $E_e(R)$  mit festgehaltenen Atompositionen vernachlässigt werden. Dennoch ist es möglich, den zweiten Term, die sogenannte Born-Oppenheimer Diagonalkorrektur (BODC bzw. DBOC), also die Kopplung zwischen der elektronischen und nuklearen Wellenfunktion, durch die zweite Ableitung der elektronischen Wellenfunktion nach den Atomkoordinaten relativ einfach zu berechnen.<sup>8,9</sup> Sie ist in bra-ket (Dirac) Schreibweise, also eckigen Klammern geschrieben und stellt ein Integral dar.

Der andere, oft vernachlässigte Aspekt in quantenchemischen Rechnungen ist die spezielle Relativitätstheorie, in der sich Teilchen nicht schneller als mit Lichtgeschwindigkeit bewegen können. Dies trifft selbstverständlich auch auf Elektronen zu. Um dies zu berücksichtigen, wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen zur zeitunabhängigen Dirac-Gleichung,<sup>10</sup> die zur Vereinfachung in Pauli-Matrizenform<sup>11</sup> geschrieben werden kann:

$\begin{pmatrix} \hat{E} - c\vec{\sigma} \cdot \hat{p} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \hat{E} + c\vec{\sigma} \cdot \hat{p} \end{pmatrix} \Psi_e = mc^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Psi_e$ $\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}$ $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\hat{p} = -i\hbar\nabla, \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$	(8)
---	-----



In dieser Gleichung stellt  $\hat{E}$  den Energieoperator,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\hat{p}$  den Impulsoperator,  $\vec{\sigma}$  den Vektoranteil der Paulimatrizen dar. Es ist ersichtlich, dass es sich um eine weitaus kompliziertere Gleichung als (1) handelt. Aus einer ein-komponentigen Gleichung wird eine vier-komponentige. Das betrifft nicht nur den Hamilton-Operator, sondern auch die Wellenfunktion, die zwei reelle und zwei jeweils unterschiedliche Imaginärteile besitzt. Umgestellt stellt sich Gleichung (8) folgendermaßen mit dem Potential  $V$  dar:

$\begin{pmatrix} V & c\vec{\sigma} \cdot \hat{p} \\ c\vec{\sigma} \cdot \hat{p} & V - 2m_e c^2 \end{pmatrix} \Psi_{e_s} = E_{e_s} \Psi_{e_s}$	(9)
---	-----

Diese Form ergibt vier Differentialgleichungen (dargestellt durch den Index  $s$ ), die numerisch gelöst werden können. Es gibt jedoch weitere Näherungen, die in der Quantenchemie angewendet werden, um die relativistischen Effekte abschätzen zu können. Zunächst wird normalerweise die vier-komponentige Gleichung in zwei zwei-komponentige Gleichungen mit einem sogenannten großen ( $L$ ) und einen kleinen Komponenten ( $S$ ) unterteilt:

$\Psi_{e_i} = \begin{pmatrix} \Psi_{e_s}^L \\ \Psi_{e_s}^S \end{pmatrix}$ $V\Psi_{e_s}^L + c\vec{\sigma} \cdot \hat{p}\Psi_{e_s}^S = E_{e_s} \Psi_{e_s}^L$ $c\vec{\sigma} \cdot \hat{p}\Psi_{e_s}^L + (V - 2m_e c^2)\Psi_{e_s}^S = E_{e_s} \Psi_{e_s}^S$	(10)
--	------

Es gibt zahlreiche Techniken, die kleine Komponente zu entkoppeln<sup>12</sup> und zu eliminieren,<sup>13-20</sup> wobei entweder sogenannte zwei-komponentige oder ein-komponentige Gleichungen entstehen.<sup>21</sup> Dabei geben die ein-komponentigen Gleichungen den skalar-relativistischen Anteil wieder. Zwei-komponentige Gleichungen sind notwendig, um Spin-Bahn-Beiträge zu berücksichtigen.

Eine weitere Methode, um relativistische Effekte zu berücksichtigen, sind relativistische Pseudopotentiale,<sup>22</sup> die für Schweratome zumeist verwendet werden. Hier werden die inneren Elektronenschalen eingefroren und durch ein Potenzial ersetzt, so dass sich die Rechenzeiten zusätzlich zur relativistischen Betrachtung verringern. Oft werden allerdings hier die Spin-Orbit Beiträge der äußeren Elektronen vernachlässigt.

## 2.2 Hartree-Fock Theorie

Die grundlegende Näherung der gesamten nichtrelativistischen Quantenchemie stellt die Hartree-Fock Methode zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung dar, wobei wir von diesem Kapitel an grundsätzlich atomare Einheiten (mit  $e = m_e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ ) verwenden werden. Zunächst muss eine Lösung für die Wellenfunktion gefunden werden. Elektronen sind Fermionen, die einen Spin besitzen, der in Betracht gezogen werden muss. In der nichtrelativistischen Theorie wird dies durchgeführt, indem Spinfunktionen  $\alpha(\omega)$  und  $\beta(\omega)$  eingeführt werden:

$\begin{aligned} \langle \alpha   \alpha \rangle &= \langle \beta   \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha   \beta \rangle &= \langle \beta   \alpha \rangle = 0 \end{aligned}$	(11)
--	------

Diese Spinfunktionen sind mit den einzelnen Orbitalen zu multiplizieren, um Spinorbitale zu erhalten:

$\chi(x = [r, \omega]) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \psi(r)\beta(\omega) \end{cases}$	(12)
---	------

Eine zweite Bedingung, die aufgrund des Pauli-Prinzips<sup>23</sup> eingeführt werden muss, besagt, dass eine fermionische Wellenfunktion antisymmetrisch in Bezug auf den Austausch der Koordinate  $x$  (sowohl Raum als auch Spin) zweier Elektronen ist:

$\Psi_e(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\Psi_e(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n)$	(13)
--	------

Wenn Slater-Determinanten als Wellenfunktion verwendet werden, wird Gleichung (13) automatisch erfüllt. Diese nehmen die folgende Form an, wenn Spinorbitale aus Gleichung (12) verwendet werden:

$\Psi_e(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{bmatrix}$	(14)
---	------

Die Orbitale aus Gleichung (12) wiederum werden häufig durch den LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)-Ansatz gewonnen (dies ist dann der Roothaan-Hall Ansatz) und ähneln, wenn sie miteinander kombiniert werden, den Molekülorbitalen, die in der Chemie allgemein bekannt sind. Die Atomorbitale, die dann den sogenannten Basisfunktionen entsprechen, haben entweder eine Slater-Form, die der exakten Lösung des Wasserstoffatoms mit dem Normierungsfaktor  $N$  entspricht,

$\phi_{1s}(r) = Ne^{-\zeta r}$	(15)
--------------------------------	------

oder eine Gauß-Form, die zu einfacheren Integralen als die Slater-Form führt:<sup>24</sup>

$\phi_{1s}(r) = Ne^{-\alpha r^2}$	(16)
-----------------------------------	------

$r$  (in diesem Fall eine skalare Größe) ist der Abstand zu dem Atomkern, den wir als Koordinatenursprung angenommen haben,  $\zeta$  und  $\alpha$  sind Orbitalexponenten. Die Orbitale in Gleichungen (15) und (16) sind sphärisch, entsprechen von daher einem s-Orbital, wobei natürlich auch p,d, ...- Orbitale mit höheren Drehimpulsen vorkommen können.

Diese Orbitale werden miteinander kombiniert und symmetrieadaptiert, um die Molekülsymmetrie zu berücksichtigen. So werden beispielsweise die beiden Atomorbitale im H<sub>2</sub>-Molekül miteinander kombiniert und normalisiert (dies bestimmt den Vorfaktor), um zwei nicht-lokale Molekülorbitale zu erhalten:

$\psi_1 = [2(1 + \langle \phi_1   \phi_2 \rangle)]^{-1/2} (\phi_1 + \phi_2)$ $\psi_2 = [2(1 - \langle \phi_1   \phi_2 \rangle)]^{-1/2} (\phi_1 - \phi_2)$	(17)
--	------

Allgemein werden die Molekülorbitale durch Linearkombinationen wie die in (17) gebildet:

$\psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu}(r)$	(18)
--	------

Wenn alle Molekülorbitale miteinander kombiniert und die Koeffizienten in (18) optimiert werden, ergeben diese dann die endgültige Wellenfunktion. Unter Umständen werden jedoch verschiedene, einzelne dieser Basisfunktionen miteinander mit festgehaltenen Koeffizienten kombiniert (eine sogenannte Kontraktion), um dann zusammen mit einem einzelnen Koeffizienten optimiert zu werden. Das wird vor allem für Orbitale im Kern-Bereich durchgeführt, da sie besser durch mehrere Gauss-Funktionen (anstatt einer) beschrieben werden können.

**Tabelle 2.1: Größe einzelner verwendeter, ausgewählter Gauss-Basissätze am Beispiel von O- und H-Atomen. Die Quantisierung der Drehimpulse ist hier s, p, d, f, g, h und i. Eine p-Funktion entspricht Basisfunktionen in drei Raumrichtungen, eine d-Funktion in 5 Richtungen usw.**

Basissatz	Basisfunktionen			
	unkontrahiert H	kontrahiert H	unkontrahiert O	kontrahiert O
def2-SVP <sup>25,26</sup>	4s 1p	2s 1p	7s 4p 1d	3s 2p 1d
DZP <sup>27</sup>	4s 1p	2s 1p	9s 5p 1d	4s 2p 1d
def2-TZVP <sup>25,28</sup>	5s 1p	3s 1p	11s 7p 2d 1f	5s 3p 2d 1f
def2-TZVPP <sup>25,28</sup>	5s 2p 1d	3s 2p 1d	11s 7p 2d 1f	5s 3p 2d 1f
def2-QZVPP <sup>25,29</sup>	7s 3p 2d 1f	4s 3p 2d 1f	15s 8p 3d 2f 1g	7s 4p 3d 2f 1g
cc-pVDZ <sup>30</sup>	4s 1p	2s 1p	17s 4p 1d	3s 2p 1d
cc-pVTZ <sup>30</sup>	5s 2p 1d	3s 2p 1d	18s 5p 2d 1f	4s 3p 2d 1f
cc-pVQZ <sup>30</sup>	6s 3p 2d 1f	4s 3p 2d 1f	19s 6p 3d 2f 1g	5s 4p 3d 2f 1g
cc-pV5Z <sup>30</sup>	8s 4p 3d 2f 1g	5s 4p 3d 2f 1g	24s 8p 4d 3f 2g 1h	6s 5p 4d 3f 2g 1h
cc-pV6Z <sup>31,32</sup>	10s 5p 4d 3f 2g 1h	6s 5p 4d 3f 2g 1h	27s 10p 5d 4f 3g 2h 1i	7s 6p 5d 4f 3g 2h 1i
pc-0 <sup>33,34</sup>	3s	2s	7s 3p	3s 2p
pc-1 <sup>33,34</sup>	4s 1p	2s 1p	11s 4p 1d	3s 2p 1d
pc-2 <sup>33,34</sup>	6s 2p 1d	3s 2p 1d	16s 6p 2d 1f	4s 3p 2d 1f
pc-3 <sup>33,34</sup>	9s 3p 2d 1f	5s 3p 2d 1f	21s 9p 4d 2f 1g	6s 5p 4d 2f 1g
pc-4 <sup>33,34</sup>	11s 6p 3d 2f 1g	7s 6p 3d 2f 1g	26 s 11p 6d 3f 2g 1h	8s 7p 4d 3f 2g 1h

Wenn es lediglich eine Funktion pro Orbital der Valenzschale gibt, wird von einem single valence- $\zeta$  Basissatz gesprochen, bei zwei Funktionen von einem double valence- $\zeta$  Basissatz usw. Weiterhin können zu den jeweiligen Valenzfunktionen noch Polarisationsfunktionen hinzugefügt werden, die jeweils einen um eins erhöhten Drehimpuls besitzen. Dies geschieht, um die Einflüsse des elektrischen Feldes anderer Atome auf ein Atom zu berücksichtigen – und es geschieht immer in einem Molekül, da die anderen umgebenden Atome dieses Atom zumindest ein wenig polarisieren werden. (Beispielsweise wird aus einem s-Orbital, an das ein elektrisches Feld angelegt wird, ein Orbital mit größerem p-Charakter). Ein double valence- $\zeta$  Basissatz plus Polarisationsfunktionen (DZP) an einem Wasserstoffatom enthält somit zwei s- und ein p-Orbital in die drei Raumrichtungen orientiert. Zusätzlich kann bei sogenannten augmentierten Basissätzen eine weitere, diffuse Funktion pro Drehimpuls hinzuaddiert werden. Dies ist vorrangig für intermolekulare Wechselwirkungen sinnvoll, da diese Funktionen vor allem in den Raum zwischen den Einzelmolekülen hineinreichen, und so eine delokalisierte Dichte und die Wellenfunktion in diesen wichtigen Regionen besser beschreiben können. Eine Übersicht über die Anzahl verschiedener Basisfunktionen und Basissätze für das Wasserstoffatom und das Sauerstoffatom ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Die in den nächsten Abschnitten vorgestellten Hartree-Fock, post-Hartree-Fock und Dichtefunktionalmethoden ergeben verschiedene Betrachtungsweisen auf die hier eingeführten Basissätze. Für die einzelnen Methoden werden vorzugsweise unterschiedliche Basissätze verwendet:

Während die def2-Basissätze als allgemein anwendbare Basissätze gelten, wurden die cc-pVXZ Basissätze speziell für post-Hartree-Fock Methoden (und dort im Speziellen für

Basissatzextrapolationen, mehr dazu in Kapitel 2.2) entwickelt. Die pc-Basissätze wurden speziell für Dichtefunktionalmethoden erzeugt. Dementsprechend sind vor allem in den großen pc-Basissätzen mehr Gauss-Funktionen mit einem niedrigeren Drehimpuls zu finden - lediglich die Anzahl der Kontraktionen ist in einigen Fällen niedriger als für die cc-pVXZ Basissätze. Die def2-Basissätze nehmen hier, wie erwartet, eine Stellung zwischen den pc-Y und den cc-pVXZ Basissätzen ein.

Wird angenommen, dass die Wellenfunktion mit einer Vielzahl von Linearkombinationen von Gauss-Funktionen darstellbar ist (weiterhin wird die Näherung gemacht, dass die Wellenfunktion als antisymmetrisches Produkt von Einelektronenorbitalen darstellbar ist), stellt sich immer noch die Frage, wie die Koeffizienten der Linearkombination der Orbitale in Gleichung (18) optimiert werden können oder gar, wie daraus die Energie eines Systems herzuleiten ist. Von dem elektronischen Teil des Hamilton-Operators der Schrödinger-Gleichung (3) ausgehend, kann ein Ein-Elektronenteil  $\hat{h}_i$  und ein Zwei-Elektronenteil  $\hat{g}_{ij}$  identifiziert werden, in atomaren Einheiten gegeben durch:

$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{j < i} \hat{g}_{ij}; \hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}; \hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$	(19)
--	------

Die Operatoren können dann auf die Wellenfunktion (Slaterdeterminante) angewendet werden, um die Ein- und Zweielektronenenergien für den closed-shell Fall zu erhalten:

$E^{(1)} = \sum_i \langle \Psi   \hat{h}_i   \Psi \rangle$ $E^{(2)} = \langle \Psi   \sum_{i < j} \hat{g}_{ij}   \Psi \rangle = \sum_{i < j} (\langle \psi_i \psi_i   \hat{g}_{ij}   \psi_j \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j   \hat{g}_{ij}   \psi_j \psi_i \rangle)$	(20)
---	------

Der erste Term auf der rechten Seite der Zweielektronenenergie ist der klassische Coulomb-, der zweite Term der sogenannte Austausch-Term, der durch die Antisymmetrisierung der Wellenfunktion zustande kommt. Die Antisymmetrisierung ergibt sich daraus, dass für Elektronen (Fermionen) die Gesamtwellenfunktion ihr Vorzeichen wechseln muss, wenn zwei Elektronen ausgetauscht werden. Die Folge daraus ist, dass zwei Fermionen niemals identische Einzelzustände annehmen.

Wenn das Variationsprinzip auf die Wellenfunktion angewendet und damit angenommen wird, dass die erhaltene Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie die bestmögliche ist, kann sie minimiert werden, indem die einzelnen Spin-Orbitale mit dem Fock-Operator optimiert werden ( $\chi_a(1)$  steht im folgenden für  $\chi_a(x_1)$ ,  $\hat{h}(1)$  für  $\hat{h}(x_1)$  usw.):

$\hat{F}\chi_a(1) = \hat{h}(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[ \int \frac{ \chi_b(2) ^2}{r_{12}} dx_2 \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[ \int \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{12}} dx_2 \right] \chi_b(1)$ $= \left( \hat{h}(1) + \sum_{b \neq a} \hat{J}_b(1) - \sum_{b \neq a} \hat{K}_b(1) \right) \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1)$	(21)
---	------

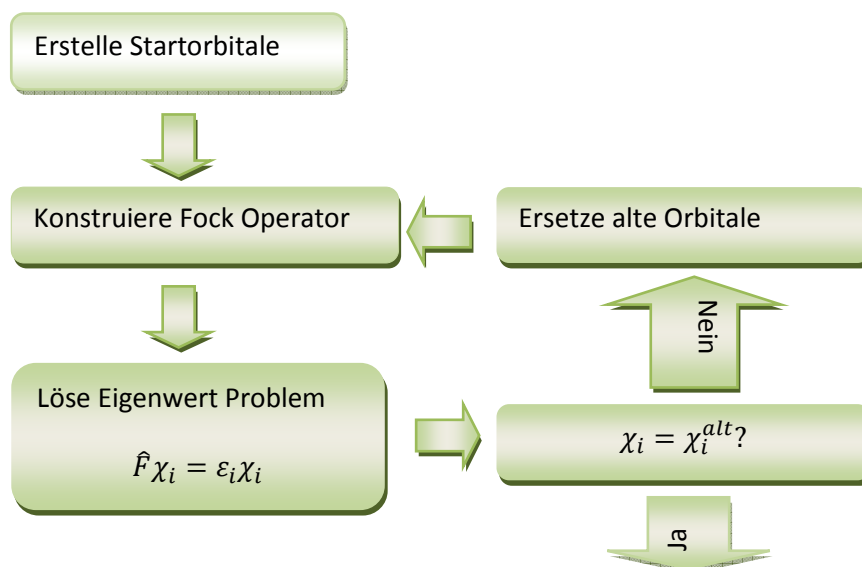
Als erstes wird das Orbital, welches durch Elektron 1 besetzt ist und beschrieben wird, minimiert. Für den Einelektronenoperator ist dies ziemlich einfach. Der Zweielektronenoperator beinhaltet jedoch ein zweites Elektron (2). Daher stellt sich die Frage, wie das zweite Orbital ermittelt wird.

Für dieses zweite Orbital wird angenommen, dass es sich im Mittel aus allen anderen besetzten Orbitalen außer dem ersten formt - dies ist die erste Summe in Gleichung (21). Das zweite Elektron erfährt also keine explizite Wechselwirkung zu den anderen Elektronen (außer denen, die den

gleichen Spin besitzen - dies wird durch die zweite Summe sichergestellt und als Fermi-Loch bezeichnet), sondern nur mit einem gemittelten Feld (es wird nach wie vor eine Abstoßung von einem zweiten Elektron erfahren, jedoch nur durch die gesamte Elektronenwolke). Daher wird Hartree-Fock oftmals auch als *mean-field approximation* bezeichnet. Die zweite Summe in Gleichung (21) ist wieder der Austauschterm aus Gleichung (20). Die endgültige Energie der Hartree-Fock-Gleichungen ist jedoch nicht die Summe der Energie aller besetzten Orbitale, da die Zweielektronenenergien doppelt gezählt wurden ( $\hat{J}$  und  $\hat{K}$  wurden in Gleichung (21) definiert):

$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N=besetzt} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N=besetzt} \langle \chi_i   \hat{J} - \hat{K}   \chi_i \rangle$	(22)
--	------

Dies steht im Gegensatz zu vielen semiempirischen Methoden, in denen die Gesamtenergie der Summe der Orbitalenergien entspricht. Um die Hartree-Fock-Gleichungen zu lösen, werden Startorbitale benötigt. Diese erhält man, indem eine andere, entweder semiempirische Methode (wie beispielsweise extended Hückel MO Theorie) oder einfach die Orbitale verwendet werden, die aus dem Eielektronenoperator erhalten werden. Die genaue Lösung der Orbitalgleichungen (18) läuft dann auf Diagonalisierungen von Matrizen, der Orthonormalisierung der Orbitale und Matrixmultiplikationen (den Roothaan-Hall-Gleichungen<sup>35,36</sup>) hinaus.



**Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Self-Consistent-Field (Hartree-Fock) Methode.**

In Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung der Self-Consistent-Field (Hartree-Fock) Methode gezeigt. Diese Methode ist, wie das Schema erkennen lässt, iterativ.

Es gibt einen weiteren Aspekt der Hartree-Fock Methode, der den Spin sowie dessen Eigenschaften betrifft. Dabei ist die Art und Weise, wie mit offenschaligen Systemen umzugehen ist, also mit Systemen, von denen eines oder mehrere Orbitale einzeln besetzt sind. Hier gibt es zwei verschiedene Ansätze: Das *unrestricted* Hartree-Fock (UHF) und das *restricted open shell* Hartree-Fock (ROHF) Verfahren. In der *restricted* Hartree-Fock Methode (RHF) besitzen für den closed-shell Fall Spinorbitale mit unterschiedlichem Spin die gleiche Ortswellenfunktion.

Die generellen Regeln, welche die Spinquantenzahlen erfüllen müssen, sind analog zu denen des Bahndrehimpulses. Die exakte Wellenfunktion muss daher eine Eigenfunktion der Spinoperatoren  $\hat{S}$  sein, wobei  $\hat{S}^2$  das Quadrat der Größe und  $\hat{S}_z$  die z-Komponente ist und die jeweiligen Eigenwerte durch die Spinquantenzahl  $S(S + 1)$  (mit  $S=0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ ) und die magnetische Spinquantenzahl  $M_s$  gegeben sind:

$\begin{aligned}\hat{S}^2 \Psi_{\text{exakt}} &= S(S + 1) \Psi_{\text{exakt}} \\ \hat{S}_z \Psi_{\text{exakt}} &= M_s \Psi_{\text{exakt}}\end{aligned}$	(23)
---	------

Bei der ROHF-Methode wird angenommen, dass sich die Ortswellenfunktion für alle Orbitale, die sowohl ein  $\alpha$ - als auch ein  $\beta$ -Elektron besitzen, nicht unterscheiden. Lediglich die offenschaligen Orbitale werden einzeln betrachtet. Dies ist deshalb eine Näherung, weil beispielsweise ein  $2s^\alpha$  Elektron eines Lithium-Atoms auf das  $1s^\alpha$  und das  $1s^\beta$ -Elektron gleich wechselwirkt. Da das  $2s^\alpha$ -Elektron aber als Fermion zusätzlich eine Austauschwechselwirkung mit dem  $1s^\alpha$ -Elektron besitzt und nicht mit dem  $1s^\beta$ -Elektron, sollten beide Orbitale durch eine unterschiedliche Funktion dargestellt werden (die down-Spins werden durch Überstriche dargestellt):

$\begin{aligned}{}^2\Psi_{\text{ROHF}}(\text{Li}) &= \psi_{1s} \bar{\psi}_{1s} \psi_{2s} \\ {}^2\Psi_{\text{UHF}}(\text{Li}) &= \psi_{1s}^\alpha \bar{\psi}_{1s}^\beta \psi_{2s}^\alpha\end{aligned}$	(24)
---	------

In der UHF-Methode wird diese Näherung nicht so durchgeführt, es werden die  $\alpha$ - und  $\beta$ -spin Orbitale völlig getrennt behandelt und optimiert. Da die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Orbitale dadurch, dass sie durch unabhängige Funktionen dargestellt werden können, aber nicht mehr orthogonal zueinander sind, ist nur die zweite Gleichung von (23) erfüllt. Rein praktisch führt dies dazu, dass Wellenfunktionen verschiedener Orbitale gleichen Spins miteinander mischen können, was nicht mehr zu einem „reinen“ Spin-Zustand führt. Da das  $1s^\beta$ -Orbital in Gleichung (24) nicht mehr orthogonal zu dem  $1s^\alpha$ -Orbital steht, kann das System sich in Richtung eines Quartett-Zustandes (wenn man ein Dublett hat) entwickeln und alle drei Orbitale würden  $\alpha$ -Elektronen beschreiben. Deshalb ist es für die UHF-Wellenfunktion nur möglich, einen höheren Spinzustand hineinzumischen. Dieses Phänomen wird Spin-Kontamination genannt und kann durch den abweichenden Erwartungswert des Spinoperators  $\hat{S}^2$  bestimmt werden:

$\begin{aligned}\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{UHF}} &= \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exakt}} + N^\beta - \sum_i^N \sum_j^N  S_{ij}^{\alpha\beta} ^2; S_{ij}^{\alpha\beta} = \langle \Psi_i^\alpha   \Psi_j^\beta \rangle \\ \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exakt}} &= \left( \frac{N^\alpha - N^\beta}{2} \right) \left( \frac{N^\alpha - N^\beta}{2} + 1 \right)\end{aligned}$	(25)
---	------

Je geringer die Spin-Kontamination, desto näher ist die UHF-Wellenfunktion an der ROHF-Wellenfunktion und desto ähnlicher werden die Ergebnisse beider Ansätze.

### 2.3 Post-Hartree-Fock Methoden

In allen weiteren, den theoretischen Hintergründen gewidmeten Kapiteln diskutieren wir, wie die Näherungen, die in der Hartree-Fock Methode in Gleichung (21) durchgeführt wurden, eliminiert werden können. Mit dieser Methode wurde die Coulomb- und die Austauschenergie exakt bestimmt, allerdings fehlen noch zwei weitere Terme: Der eine Term bezieht sich darauf, dass die Elektronenkonfigurationen der Wellenfunktion miteinander wechselwirken, und der zweite Term

darauf, dass sich die Elektronen einander direkt beeinflussen, also miteinander korreliert sind. Beides wird zumeist unter dem Begriff der Korrelationsenergie zusammengefasst.

Der erste Effekt der wechselwirkenden Elektronenkonfigurationen tritt vor allem auf, wenn einzelne Konfigurationen (bzw. Wellenfunktionen) nahezu entartet sind. Dies ist häufig der Fall, wenn wir eine komplizierte Bindungssituation vorfinden und Chemiker Schwierigkeiten haben zu bestimmen, welche Lewis-Struktur vorrangig vorliegt. Ein typisches Beispiel wäre hierfür das Ozon-Molekül. Die Korrelation, die diesen Effekt verursacht, wird als *statische Korrelation* oder *nicht-dynamische Korrelation* bezeichnet und wird durch Methoden beschrieben, die verschiedene Wellenfunktionsdeterminanten (Slaterdeterminanten) miteinander mischen, wie Multi-Konfigurations Hartree-Fock (MCSCF) und deren Varianten - Restricted Active Space SCF (RASSCF) oder Complete Active Space SCF (CASSCF). Der Effekt der sich direkt beeinflussenden Elektronen tritt grundsätzlich immer auf und wird somit als elementarer erachtet. Deshalb ist die *dynamische Korrelation* für genaue Rechnungen, aber auch zur Beschreibung intermolekularer Interaktionen unerlässlich. Es gibt auch Methoden, die sowohl statische als auch dynamische Korrelation beschreiben, doch sind das Kombinationsverfahren, die von einer CASSCF- oder RASSCF-Wellenfunktion ausgehen, wie z.B. CASPT2 oder MRCISD. Im Folgenden werden wir uns auf die Methoden beschränken, welche die *dynamische* Korrelation beschreiben, zumal diese mit höheren hinzugenommenen Termen auch in der Lage sind, die *statische* Korrelation zu erfassen. Ein Teil der statischen Korrelation wird außerdem, sofern es sich um offenschalige Systeme handelt, durch die einfache Anwendung einer UHF-Referenzwellenfunktion erfasst.

### 2.3.1 Störungstheoretische Ansätze (Møller-Plesset Störungstheorie)

Der erste, naheliegende Ansatz ist es, die Korrelationsenergie als Störung der von Hartree-Fock erhaltenen Energie für die Elektron-Elektronabstoßung zu betrachten. Ein ähnliches Verfahren wird beispielsweise angewandt, um die Anharmonizität in harmonischen Schwingungen zu bestimmen; hier gibt der ungestörte Hamilton-Operator die Energie des harmonischen Oszillators wieder. Wenn die Anharmonizität dann im Vergleich zu dem Gesamtenergiebetrag klein ist, bleiben die Eigenfunktionen und Eigenwerte des anharmonischen Oszillators nahe an denen des harmonischen Oszillators und die gestörte Energie kann bestimmt werden. Liegt ein Eigenwertproblem mit einem Störoperator  $\hat{H}'$  und ungestörten Hamilton-Operator  $\hat{H}^0$  und dem Störparameter  $\lambda$  vor, ergibt sich

$\begin{aligned}\hat{H}\Phi_i &= (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')\Phi_i = \varepsilon_i\Phi_i \\ \varepsilon_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ \Phi_i &= \Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \dots\end{aligned}$	(26)
--	------

mit den bekannten Eigenfunktionen und Eigenwerten des ungestörten Hamilton-Operators

$\hat{H}^0\Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\Psi_i^{(0)}$	(27)
---	------

Dabei wurde in Gleichung (26) eine Taylor-Reihenentwicklung verwendet, wobei sich diese bei  $\lambda=0$  zu Gleichung (27) reduziert. In Gleichung (26) sind alle anderen Terme Korrekturen höherer Ordnung. Da die Wellenfunktion  $\Phi_i$  mit einer Konstante multipliziert werden kann, ohne das Ergebnis zu verändern (dies funktioniert nur dann nicht, wenn  $\Psi_i^{(0)}$  und  $\Phi_i$  orthogonal sind), nehmen wir eine intermediäre Normalisierung der Wellenfunktion vor:

$\langle \Psi_i^{(0)}   \Phi_i \rangle = 1$ $\langle \Psi_i^{(0)}   \Psi_i^{(n)} \rangle = 0; n = 1, 2, 3, \dots$	(28)
---	------

Wenn Gleichung (27) in Gleichung (26) eingesetzt wird und die Normalisierung von Gleichung (28) benutzt wird, ergeben sich folgende Formeln als Ausdrücke für die Eigenwertgleichungen und die Energien:

$\hat{H}^0 \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(0)}; n = 0$ $\hat{H}^0 \Psi_i^{(1)} + \hat{H}' \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \Psi_i^{(0)}; n = 1$ $\hat{H}^0 \Psi_i^{(2)} + \hat{H}' \Psi_i^{(1)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(2)} + E_i^{(1)} \Psi_i^{(1)} + E_i^{(2)} \Psi_i^{(0)}; n = 2$ $\hat{H}^0 \Psi_i^{(3)} + \hat{H}' \Psi_i^{(2)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(3)} + E_i^{(1)} \Psi_i^{(2)} + E_i^{(2)} \Psi_i^{(1)} + E_i^{(3)} \Psi_i^{(0)}; n = 3$ $E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)}   \hat{H}^0   \Psi_i^{(0)} \rangle$ $E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(0)} \rangle$ $E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(1)} \rangle$ $E_i^{(3)} = \langle \Psi_i^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(2)} \rangle$	(29)
--	------

Hier entspricht die Gleichung der nullten Ordnung der Summe der Orbitalgleichungen der Hartree-Fock Methode (21), um die Eigenwerte zu erhalten. Die Energie erster Ordnung wird erhalten, wenn die zweite Zeile von Gleichung (29) von links mit  $\Psi_j^{(0)}$  multipliziert wird:

$\langle \Psi_j^{(0)}   \hat{H}^0   \Psi_i^{(1)} \rangle + \langle \Psi_j^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(0)} \langle \Psi_j^{(0)}   \Psi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(1)} \langle \Psi_j^{(0)}   \Psi_i^{(0)} \rangle$ $(E_j^{(0)} - E_i^{(0)}) \langle \Psi_j^{(0)}   \Psi_i^{(1)} \rangle = E_i^{(1)} \langle \Psi_j^{(0)}   \Psi_i^{(0)} \rangle - \langle \Psi_j^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(0)} \rangle$ $E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(0)} \rangle$	(30)
--	------

Somit hängt die Energie erster Ordnung lediglich von der Wellenfunktion nullter Ordnung ab. Der Störoperator wird über die gesamte, ungestörte Wellenfunktion gemittelt. Wenn die Energie nullter und die erster Ordnung aufaddiert werden und der Störparameter  $\lambda=1$  gesetzt wird, ist Gleichung (22) (die Energie der Hartree-Fock Gleichung) wieder zu erkennen, da der Störoperator  $\hat{H}'$  der Differenz zwischen der korrekten interelektronischen Repulsion und dem Hartree-Fock Potenzial ist. Daher entspricht die Energie von MP1 der Hartree-Fock Energie, der ungestörte Hamilton-Operator dem Fockoperator und der Störhamilton-Operator dem Coulomb- und Austauschoperator.

Um den Energieausdruck für MP2 zu erhalten, dem ersten störungstheoretischen Term, der sich von der Hartree-Fock Energie unterscheidet, muss zuerst die gestörte Wellenfunktion  $\Psi^{(1)}$  berechnet werden. Diese wird aus der zweiten Zeile von Gleichung (30) erhalten; wird zusätzlich  $i \neq j$  berechnet - dort wird beispielsweise der erste Term auf der rechten Seite für  $i \neq j$  gleich Null (wegen der Orthonormalität) -, so ist die Wellenfunktion  $\Psi^{(1)}$  als orthonormaler Satz von  $\Psi^{(0)}$  zu beschreiben. Durch Umformung ergibt sich die Störungskorrektur der Wellenfunktion der ersten Ordnung:

$\Psi_i^{(1)} = \sum_{i \neq j} \frac{\langle \Psi_j^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})} \Psi_j^{(0)}$	(31)
--	------



Die Energiegleichung zweiter Ordnung (MP2) wird erhalten, ähnlich der Energie von MP1, indem die dritte Zeile von Gleichung (29) von links mit  $\Psi^{(0)}$  multipliziert und die Wellenfunktion von Gleichung (31) eingefügt wird:

$\begin{aligned} \langle \Psi_j^{(0)}   \hat{H}^0   \Psi_i^{(2)} \rangle + \langle \Psi_j^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(1)} \rangle &= E_i^{(0)} \langle \Psi_j^{(0)}   \Psi_i^{(2)} \rangle + E_i^{(1)} \langle \Psi_j^{(0)}   \Psi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(2)} \langle \Psi_j^{(0)}   \Psi_i^{(0)} \rangle \\ (E_j^{(0)} - E_i^{(0)}) \langle \Psi_j^{(0)}   \Psi_i^{(2)} \rangle &= E_i^{(2)} \langle \Psi_j^{(0)}   \Psi_i^{(0)} \rangle + E_i^{(1)} \langle \Psi_j^{(0)}   \Psi_i^{(1)} \rangle - \langle \Psi_j^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(1)} \rangle \\ E_i^{(2)} &= \langle \Psi_i^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(1)} \rangle \\ E_i^{(2)} &= \sum_{i \neq j} \frac{\langle \Psi_j^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})} \langle \Psi_i^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_j^{(0)} \rangle = \sum_{i \neq j} \frac{ \langle \Psi_j^{(0)}   \hat{H}'   \Psi_i^{(0)} \rangle ^2}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})} \end{aligned}$	(32)
--	------

Der Effekt der Störung besteht darin, dass er andere Zustände der Wellenfunktion von  $\Psi^{(0)}$ ,  $i \neq j$  hineinmischt und daher andere Konfigurationen als die der Hartree-Fock Grundzustandswellenfunktion beschreibt. Das bedeutet, dass *alle* Matrixelemente zwischen  $i$  und  $j$  berechnet werden müssen. Diese Gleichung läuft somit, ungleich der Hartree-Fock-Gleichungen, nicht mehr nur über alle besetzten, sondern auch die unbesetzten Orbitale. Wenn berücksichtigt wird, dass maximal doppelte Anregungen in die Energie mit einfließen, erhalten wir, wenn wir die Eigenwerte und Wellenfunktionen verwenden:

$E_i^{(2)} = \sum_{r=s+1}^{\infty} \sum_{s=N+1}^{\infty} \sum_{a=b+1}^{N=\text{besetzt}} \sum_{b=1}^{N-1} \frac{ \langle \psi_r \psi_s   \frac{1}{r_{12}}   \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b   \frac{1}{r_{12}}   \psi_s \psi_r \rangle ^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$	(33)
--	------

In Gleichung (33) werden  $r$  und  $s$  über die (bei einer exakten Wellenfunktion unendlichen) unbesetzten Orbitale und  $a$  und  $b$  über die besetzten Orbitale summiert. Dies verursacht Probleme, wenn Kontinuumszustände mit MP2 berechnet werden müssen, Zustände voneinander quasi linear abhängig oder Orbitale entartet sind, da im letzteren Fall der Nenner in Gleichungen (32) und (33) gleich Null wird. Spezielle Rechnungen, wie im Fall eines Metallgitters, die im Festkörper mit periodischen Randbedingungen durchgeführt werden müssen, werden extrem kompliziert. Des Weiteren ist es laut Gleichung (33) nicht nötig, die Wellenfunktion, Orbitale oder Gleichungen selbstkonsistent zu optimieren, da sich die Gleichung lediglich als Anregung der Referenzwellenfunktion ergibt. Das ist einer der Gründe dafür, weshalb die MPX-Serie unter bestimmten Umständen nicht konvergent ist<sup>37,38</sup> und es bedeutet ebenso, dass je größer die Störung ist, desto weniger ist es den Aufwand wert, sie zu bestimmen. Daher werden Rechnungen über MP2 hinaus selten und über MP4 hinaus so gut wie nie durchgeführt.

Als Vereinfachung ist es aber auch möglich, lediglich einen Teil der besetzten Orbitale zu korrelieren. Die Summe von  $b$  fängt z.B. nicht bei eins an, sondern bei dem ersten der Valenzorbitale. Diese Näherung wird *frozen-core approximation* genannt. Die cc-pVXZ Basissätze in Abschnitt 2.2 sind für Rechnungen mit dieser Näherung geeignet. Es empfiehlt sich nicht, alle Elektronen zu korrelieren, da diese dann unzureichend durch den Basissatz beschrieben werden; stattdessen sollten vorzugsweise dann cc-pCVXZ –Basissätze verwendet werden, die weitere Polarisationsfunktionen im Rumpf besitzen und damit die Elektronenkorrelation dieser Orbitale mit den virtuellen, unbesetzten Orbitalen besser beschreiben können.

Weitere Varianten von MP2 sind SCS (spin-component scaled)-MP2 und SOS (spin-opposite scaled)-MP2. Für SCS-MP2 werden die spin-gleiche Komponente und die spin-ungleiche Komponente skaliert, die MP2 Spin-Spin-Korrelation mit einem Faktor von 1/3 und die spin-ungleiche Komponente mit einem Faktor von 1.2.<sup>39</sup> Beide sind empirische Faktoren, die in die post-Hartree-Fock Rechnung mit einfließen. Da die Berechnung der Spin-Spin Komponente mehr Rechenzeit als die Berechnung der Spin-ungleichen Komponente benötigt, sind die Skalierungsfaktoren in SOS-MP2 1.3 für die Spin-ungleiche Komponente und für die Spin-Spin Komponente null gesetzt.<sup>40</sup>

### 2.3.2 Configuration Interaction und Quadratic Configuration Interaction

Eine weitere Möglichkeit, Elektronenkorrelation zu beschreiben, ist die Configuration Interaction (CI)-Methode. Hier werden, ähnlich dem Verfahren, um von Gleichung (32) zu Gleichung (33) zu kommen, Elektronen in angeregten, nicht besetzten Orbitalen erzeugt (gekennzeichnet als  $rst$ ) und in besetzten Orbitalen gelöscht ( $abc$ ). Diese Operatoren werden miteinander miteinander kombiniert, um eine neue Wellenfunktion zu erhalten:

$\Phi = c_0\Psi_0 + \sum_{ar} c_a^r\Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}\Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}\Psi_{abc}^{rst} + \dots$	(34)
--	------

So werden alle Konfigurationen  $\Psi$ , in denen ein Elektron aus einem besetzten Orbital genommen und in ein unbesetztes Orbital transferiert wird, mit der Optimierung der Koeffizienten ebenfalls optimiert. Wie bei den störungstheoretischen Methoden wird angenommen, dass die Gesamtwellenfunktion durch die Wellenfunktion nullter Ordnung durch eine intermediäre Normalisierung wie in Gleichung (28) normalisiert wird. Wenn Gleichung (34) in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt wird und  $E_0\Phi$  von beiden Seiten subtrahiert und dann von links mit der Grundzustandswellenfunktion multipliziert wird, ergibt sich:

$\begin{aligned} (\hat{H} - E_0)\Phi &= (E - E_0)\Phi = E_{korr}\Phi \\ \langle \Psi_0   \hat{H} - E_0   \Phi \rangle &= E_{korr} = \langle \Psi_0   \hat{H} - E_0   c_0\Psi_0 + \sum_{ar} c_a^r\Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}\Psi_{ab}^{rs} + \dots \rangle \\ &= \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_0   \hat{H}   \Psi_{ab}^{rs} \rangle \end{aligned}$	(35)
---	------

Um den letzten Term in Gleichung (35) zu erhalten, haben wir Brillouins Theorem verwendet, welches besagt, dass sowohl Einzelanregungen als auch Anregungen höherer Ordnung nicht mit der Hartree-Fock Grundzustandswellenfunktion mischen, wenn sie sich in mehr als zwei Spinorbitalen unterscheiden. Das bedeutet, dass die Korrelationsenergie und daher die exakte Energie lediglich durch die Koeffizienten der doppelten Anregung bestimmt wird. Die Koeffizienten der Doppelanregung (die sogenannten CI-Amplituden) werden jedoch wiederum durch höhere und die Einfachanregungen beeinflusst. Dies kann gezeigt werden, indem die erste Zeile von Gleichung (35) dieses Mal mit der Wellenfunktion mit  $\Psi_a^r$  multipliziert wird:

$\begin{aligned} \langle \Psi_a^r   \hat{H} - E_0   \Phi \rangle &= E_{korr} c_a^r \\ &= \sum_{ct} c_c^t \langle \Psi_a^r   \hat{H} - E_0   \Psi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_a^r   \hat{H}   \Psi_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{c<d<e \\ t<u<v}} c_{cde}^{tuv} \langle \Psi_a^r   \hat{H}   \Psi_{cde}^{tuv} \rangle \end{aligned}$	(36)
---	------

Das Problem, das sich aus Gleichung (35) ergibt, ist, dass die errechnete Korrelationsenergie von den Koeffizienten der Wellenfunktion bzw. der CI Matrix abhängig ist und die wiederum von der Korrelationsenergie. Das bedeutet, dass wie bei der Hartree-Fock Methode in Abbildung 2.1 die Gleichungen selbstkonsistent bzw. iterativ gelöst werden müssen, wobei jedoch keine Startwellenfunktion benutzt werden darf, sondern lediglich die Korrelationsenergie gleich Null gesetzt wird. Wenn alle möglichen Anregungen in die Berechnung einbezogen werden, wird die Full CI Energie erhalten, die für einen gegebenen Basissatz bzw. für die gegebene Wellenfunktion die exakte Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung innerhalb der Born-Oppenheimer Näherung darstellt.

Ein großes Manko der CI-Methode ist aber, dass diese (mit Ausnahme von Full CI) nicht größenkonsistent ist, was gerade für intermolekulare Wechselwirkungen eine wichtige Bedeutung hat: Nehmen wir an, dass ein Dimer von zwei Wasserstoffmolekülen ( $H_2$ ) berechnet werden soll. Verwendet man einen minimalen Basissatz, werden zwei besetzte und zwei unbesetzte Orbitale mit vier Elektronen erhalten. Um die exakte Full-CI-Energie zu bestimmen, müssten somit alle vier Elektronen in die zwei unbesetzten Orbitale anregen, was zu der CISDTQ-Methode (hier wird CI bis zu Vierfachanregungen berechnet) führt. Dann ist das Molekül genau bestimmt.

Wird angenommen, dass diese zwei Wasserstoffmoleküle unendlich weit auseinander gezogen werden, dass keine Wechselwirkungen mehr vorhanden sind, so wird lediglich mit CISD gerechnet. Die Energie dieser zwei Moleküle sollte der Energie entsprechen, die zwei Einzelmoleküle besitzen. Mit CISD (hier wird CI mit Single- und Doppelanregungen berechnet) ist jedoch das Einzelmolekül exakt bestimmt, da es lediglich über zwei Elektronen verfügt und hier lediglich zwei Elektronen in ein unbesetztes Orbital angeregt wird. Das wiederum bedeutet, dass die Energie von zwei nicht-interagierenden Molekülen nicht gleich der Energie von zwei Einzelmolekülen ist. Das hat zur Folge, dass Systeme mit unterschiedlicher Genauigkeit gerechnet werden - je größer das System, desto ungenauer wird CISD, weil immer weniger Orbitale angeregt werden.

Die erste Möglichkeit, diesen Fehler wenigstens teilweise zu beheben, ist die sogenannte Davidson-Korrektur, die vor allem für kleine Moleküle gute Näherungen liefert und die Koeffizienten  $c_0$  der Hartree-Fock Wellenfunktion in der normalisierten CI Wellenfunktion beinhaltet. Eine andere Möglichkeit ist die Erweiterung von CI zu Quadratic CI (QCI), indem man zu der CI Wellenfunktion weitere Kreuzterme addiert. Als Beispiel sind hier die Singles (Einfachanregungen) aus Gleichung (36) aufgeführt:

$E_{korr}c_a^r = \sum_{ct} c_c^t \langle \psi_a^r   \hat{H} - E_0   \psi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \psi_a^r   \hat{H}   \psi_{cd}^{tu} \rangle ; CISD$ $E_{korr}c_a^r = \sum_{ct} c_c^t \langle \psi_a^r   \hat{H} - E_0   \psi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \psi_a^r   \hat{H}   \psi_{cd}^{tu} \rangle$ $+ \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_c^t c_{cd}^{tu} \langle \psi_a^r   \hat{H}   \psi_c^t \rangle \langle \psi_a^r   \hat{H}   \psi_{cd}^{tu} \rangle ; QCISD$	(37)
---	------

Die erhaltenen Gleichungen sind größenkonsistent, da beispielsweise zu den Zweifach-Anregungen noch deren Quadrat hinzuaddiert wird. Im Fall unseres Beispiels kommen somit indirekt Vierfach-Anregungen zu den zwei Wasserstoffmolekülen hinzu.

### 2.3.3 Coupled-Cluster Theorien und Brückner Doubles Methode

Eine andere, elegantere Möglichkeit, die aus QCISD erhaltenen Terme direkt zu gewinnen, ist die Coupled-Cluster (CC) Methode. Anstatt den linearen Ansatz der CI-Methode oder den augmentierten linearen Ansatz der QCI-Methoden zu nehmen, wird ein exponentieller Ansatz mit dem Clusteroperator  $\hat{T}$  gewählt, der in einer Taylor-Reihe entwickelt wird. Daraus folgt für die Wellenfunktion analog zu Gleichung (34):

$\Phi = e^{\hat{T}}\Psi_0$	(38)
$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 + \frac{1}{4!}\hat{T}_1^4 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_2^2 + \dots$	

Die  $\hat{T}_1$  und  $\hat{T}_2$ -Operatoren geben die jeweiligen Anregungen der Elektronen wieder, hier besitzt  $\hat{T}_1$  lediglich Anregungen eines Elektrons,  $\hat{T}_2$  Anregungen zweier Elektronen usw.. Der Cluster-Operator enthält somit nicht nur die Anregungen von QCI (im Beispiel von Gleichung (37) die Multiplikation der  $\hat{T}_1$  und  $\hat{T}_2$ -Operatoren), sondern weitere exponentielle Terme. Im Fall von CCD entsprechen die Gleichungen und somit die Energie exakt der QCID-Methode (daher Quadratic CI mit Doubles-Anregungen), was erklärt, dass CCSD und QCISD für Closed-Shell Systeme ähnliche Energien liefern (sie unterscheiden sich, wie aus Gleichung (38) ersichtlich, vor allem in den exponentiellen Termen der Einfach-Anregungen, die mit den Doppelanregungen koppeln können). Auch hier müssen, wie bei der CI-Methode, die Cluster-Amplituden iterativ gelöst werden. Da hier zahlreiche zu lösende Gleichungen entstehen, ist gerade diese Methode gut dazu geeignet, um die Gleichungen mit computer-programmiertem Code oder Diagrammtechniken wie Goldstone-Diagrammen zu berechnen. Wenn wir den in den CI-Gleichungen benutzten Operator als Summe zwischen dem Hamiltonoperator für die Hartree-Fock Wellenfunktion und einem Störoperator ( $\hat{H}^0$  und  $\hat{H}'$ ) auffassen, der alle höheren Anregungen beinhaltet, ist das Ergebnis eine vereinfachte Schreibweise für CCD (Coupled-Cluster mit Doubles-Anregungen  $\hat{D}_2$ ):

$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H} - E_0 = \hat{H}^0 + \hat{H}'$	(39)
$\hat{D}_2\hat{T}_2 = \hat{H}' + \hat{H}'\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{H}'\hat{T}_2^2$	
$\langle \Psi_{ab}^{rs}   \hat{D}_2\hat{T}_2   \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_{ab}^{rs}   \hat{H}' + \hat{H}'\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{H}'\hat{T}_2^2   \Psi_0 \rangle = E_{korr} c_{ab}^{rs}$	

Werden die Gleichungen weiter umgeformt,

$E_{korr} c_{ab}^{rs} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s) c_{ab}^{rs}; \langle \Psi_{ab}^{rs}   \hat{H}' + \hat{H}'\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{H}'\hat{T}_2^2   \Psi_0 \rangle \approx \langle \Psi_{ab}^{rs}   \hat{H}'   \Psi_0 \rangle$	(40)
$c_{ab}^{rs} = \frac{\langle \Psi_{ab}^{rs}   \hat{H}'   \Psi_0 \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)} = \frac{ \langle \Psi_0   \hat{H}'   \Psi_0 \rangle ^2}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)}$	

erhalten wir, die Näherung in (40) angenommen, exakt die Gleichung der MP2 Störungstheorie aus (33) und erhalten automatisch bei der Berechnung von CCD die MP2 Energie. Daher wird deutlich, dass alle vier behandelten sogenannten post-Hartree-Fock Ansätze (Störungstheorie, CI, QCI und CC) miteinander verwandt sind (sie werden post-Hartree-Fock genannt, da von der Hartree-Fock Wellenfunktion ausgegangen wird). Häufig wird CCSD noch mit störungstheoretischen Triple-Anregungen versehen, was zu CCSD(T) führt. Diese können, analog zu den CCD-Gleichungen in (39),

aus den CCSDT- (Coupled-Cluster mit Single  $\hat{D}_1$ , Double  $\hat{D}_2$  und Triple-Anregungen  $\hat{D}_3$ ) Gleichungen hergeleitet werden:

$\begin{aligned}\hat{D}_1\hat{T}_1 &= \hat{H}'\hat{T}_1 + \hat{H}'\hat{T}_2 + \hat{H}'\hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{H}'\hat{T}_1^2 + \frac{1}{3!}\hat{H}'\hat{T}_1^3 + \hat{H}'\hat{T}_3 \\ \hat{D}_2\hat{T}_2 &= \hat{H}' + \hat{H}'\hat{T}_1 + \hat{H}'\hat{T}_2 + \hat{H}'\hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{H}'\hat{T}_1^2 + \frac{1}{2}\hat{H}'\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{H}'\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{3!}\hat{H}'\hat{T}_1^3 + \frac{1}{4!}\hat{H}'\hat{T}_1^4 \\ &\quad + \hat{H}'\hat{T}_3 + \hat{H}'\hat{T}_1\hat{T}_3 \\ \hat{D}_3\hat{T}_3 &= \hat{H}'\hat{T}_2 + \hat{H}'\hat{T}_3 + \hat{H}'\hat{T}_1\hat{T}_2 + \hat{H}'\hat{T}_1\hat{T}_3 + \hat{H}'\hat{T}_2\hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{H}'\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{H}'\hat{T}_1\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{H}'\hat{T}_1^2\hat{T}_2 \\ &\quad + \frac{1}{2}\hat{H}'\hat{T}_1^2\hat{T}_3 + \frac{1}{3!}\hat{H}'\hat{T}_1^3\hat{T}_2\end{aligned}$	(41)
---	------

Entfernen wir alle Triple-Anregungen aus Gleichung (41) und betrachten nur die letzten beiden Zeilen, so entstehen die CCSD-Gleichungen. Im dritten Term bleibt bei störungstheoretischer Betrachtung lediglich der erste Term auf der rechten Seite bestehen, der nur von den CCSD-Doppelamplituden abhängig ist und somit ermittelt werden kann. CCSD(T) ist mittlerweile zu einer Standard-Methode geworden, die immer dann verwendet wird, wenn genaue Rechnungen benötigt werden.

Als letzte Methode wollen wir die Brueckner Doubles (BD)-Methode betrachten. Die Energie ist nahezu äquivalent zu CCSD, lediglich in fünfter Ordnung unterscheiden sich beide Methoden. Als Hauptunterschied werden bei BD die Orbitale so rotiert, dass sich alle Einfachanregungen auf Null setzen und die CCSD-Gleichungen zu einer sehr einfachen Form übergehen, in der lediglich die Terme nullter Ordnung und die der Doppelanregungen in Gleichung (41) übrig bleiben. Diese Methode wird aufgrund des höheren Rechenaufwandes nicht so häufig benutzt wie CCSD, hat jedoch den Vorteil genauerer Orbitale und Orbitalenergien, die sonst nicht auf einfachem Wege gewonnen werden können.

## 2.4 Basissatzsuperpositionsfehler, Basissatzextrapolationen, explizit korrelierte Methoden und Extrapolationsmethoden

Die Skalierung (mit Anzahl der Elektronen und virtuellen Orbitale) der verschiedenen theoretisch behandelten Methoden wird in Tabelle 2.2 dargestellt, wobei es Möglichkeiten gibt, diese zu reduzieren.

In Kapitel 2.1 wurde das Problem angesprochen, dass die Wellenfunktion mit einer hohen Genauigkeit bestimmt werden muss. Effektiv führt dies dazu, dass die Schrödinger-Gleichung nur dann exakt gelöst wird, wenn Full CI mit unendlich vielen Basisfunktionen gerechnet wird. Da das nicht möglich ist, könnte man sich mit einem recht schlechten Basissatz begnügen, um möglichst nahe an das Full CI-Limit heran zu kommen. Dies würde jedoch bedeuten, dass sehr kleine Basissätze verwendet werden müssten und somit bereits große Fehler durch die Basissätze selbst hervorgerufen werden.

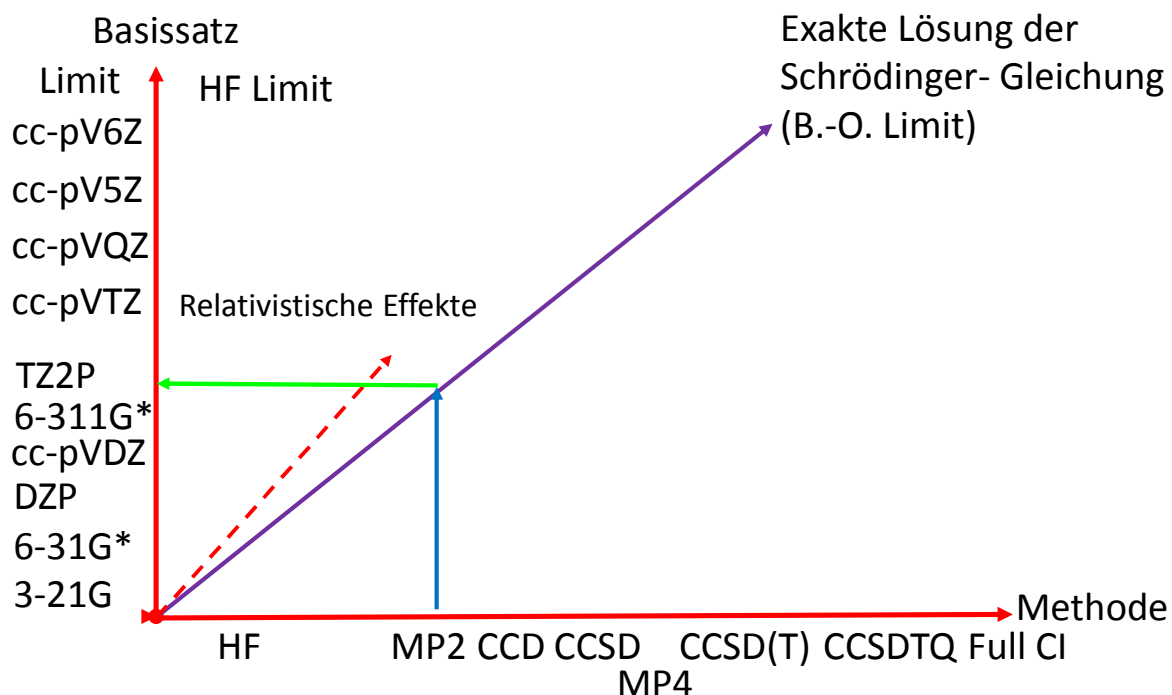
**Tabelle 2.2: Formale und mögliche Skalierung der in dieser Arbeit verwendeten Methoden. N= Anzahl der Basisfunktionen, n= Anzahl Elektronen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die formale Skalierung für Nichtmetalle zu reduzieren.**

Methode	formale Skalierung	mögliche Skalierung
KS-DFT (GGA)	$N^4$	$N\log(N)$
HF	$N^4$	$N\log(N)$
RPA	$n^3N^2$	$N^2\log(N)n^2$
MP2	$n^3N^2$	
DFT-SAPT	$n^3N^3$	$n^3N^2$
CCSD/QCISD/BD	$n^3N^3$	
CCSD(T)/QCISD(T)/MP4	$n^3N^4$	
MB-SAPT	$n^3N^4$	
CCSDT/QCISDT	$n^3N^5$	
CCSDT(Q)	$n^4N^5$	
CCSDTQ	$n^4N^6$	
CCSDTQ5	$n^5N^7$	

Auf der anderen Seite ist es leicht, eine Rechnung durchführen, in der beispielsweise die Hartree-Fock Methode am Basissatzlimit (HF-Limit) erhalten wird. Aber auch das brächte geringe Vorteile, weil die Hartree-Fock Methode zu ungenau ist. Daher ist es am besten, eine Methode zu wählen, die sowohl durch den Basissatzfehler als auch durch die Korrelationsenergie bedingt, einen ähnlichen Fehler aufweist. Eine schematische Darstellung dieser Annahme ist in Abbildung 2.2 zu finden.

Das Optimum für die Minimierung des Fehlers wäre somit die lilafarbene Linie in der Mitte. Beispielsweise ist es sinnvoll, mit MP2 für eine bestimmte, nicht definierte Eigenschaft lediglich einen TZ2P Basissatz zu verwenden; ein höherer Basissatz würde zu keiner Verbesserung führen, weil der intrinsische Fehler von MP2 zu groß ist. Andernfalls müsste man zu CCD oder besser noch zu CCSD übergehen, wofür aber wiederum ein größerer Basissatz erforderlich wäre. Es ist ein Dilemma, dass für immer bessere Methoden immer größere Basissätze verwendet werden müssen und die Rechenzeit somit schnell ansteigt.

Im letzten Abschnitt (2.3) wurden Single-Reference-Korrelationsmethoden diskutiert. In diesem Abschnitt werden Möglichkeiten angesprochen, Fehler abzuschätzen, die durch den Basissatz entstehen aber auch, um die Konvergenz in die vertikale Richtung von Abbildung 2.2 zu beschleunigen.



**Abbildung 2.2: Konvergenz zum Basissatzlimit der Schrödinger-Gleichung. Die dritte Dimension wird durch die relativistischen Effekte dargestellt, die getrennt behandelt werden müssen.**

Bei intermolekularen Wechselwirkungen und der Berechnung einer Dissoziationsenergie  $D_e$  ist vorausgesetzt, dass mehrere Einzelmoleküle betrachtet werden müssen. Angenommen ein Dimer A...B liegt vor, wie im Fall des Wasserstoffmolekül-Dimers im Abschnitt 2.3.2. Auf allen Atomen des Monomers A befinden sich Gauss-Basisfunktionen, wie auch auf allen Atomen des Monomers B. Betrachtet man die beiden Moleküle einzeln, berechnet deren Energien, und man erhält eine Dissoziationsenergie  $D_e$ . Da aber auf allen Einzelatomen Basissatzfunktionen bzw. Orbitale vorhanden sind, ist es möglich, dass ein unbesetztes Orbital des Moleküls A die Energie des Moleküls B erniedrigt und umgekehrt.<sup>41</sup> Ein weiterer Teil des Basissatzfehlers kommt dadurch zustande, dass das Einzelmolekül oder Einzelatom eine andere Symmetrie als das Dimer A...B besitzt.<sup>42</sup> Allgemein kann eine counterpoise-Korrektur (cpc, counterpoise-corrected) berechnet werden, die versucht, diese Effekte zu beschreiben:<sup>43</sup>

$D_e = -E(A, B) + E(A) + E(B)$ $\Delta BSSE = E(A) + E(B) - E(A, B_{ghost}) - E(A_{ghost}, B)$ $D_{e,cpc} = D_e - \Delta BSSE = -E(A, B) + E(A, B_{ghost}) + E(A_{ghost}, B)$	(42)
---	------

Der verbleibende Fehler zwischen der Energie, die mit einem bestimmten Basissatz erhalten wurde und der Energie, die am Basissatzlimit vorkommt, wird Basissatzfehler (BSE) genannt. Dieser ist nicht zu verwechseln mit dem Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE). Der Basissatzsuperpositionsfehler wird durch Gleichung (42) berechnet, indem wir jeweils beide Monomere mit der gesamten Basis rechnen, also auch die Basisfunktionen auf dem zweiten Monomer mit einbeziehen. Dies wird als ghost-Basis (also  $A_{ghost}$  und  $B_{ghost}$ ) in Gleichung (42) bezeichnet. Im Allgemeinen verdreifacht dies durch den zweiten Teil von Gleichung (42) den Rechenaufwand, wenn Molekül A und B etwa gleich groß sind, da die Moleküle A und B in der Basis des Dimers zwar weniger Elektronen besitzen, aber

aufgrund möglicher linearer Abhängigkeiten in den SCF-Zyklen schlechter konvergieren und somit mehr Rechenzeit benötigen. Wenn eine counterpoise-Korrektur durchgeführt wird, ergibt sich jedoch keine Energie am Basissatzlimit; der BSSE entspricht also deshalb nicht dem BSE:<sup>44</sup> Bei der Korrektur des Basissatzfehlers wird zunächst angenommen, dass die Störung durch die Induktionsterme des Moleküls A gleich der des Dimers A...B ist.<sup>45</sup> Die zweite Näherungsannahme ist die, dass im Dimer alle Molekülorbitale besetzt sind.<sup>46</sup> Das ist jedoch nicht der Fall, denn die besetzten Orbitale im Molekül AB tragen so gut wie nicht zur Erniedrigung der Energie bei, was bedeutet, dass die counterpoise-Korrektur den BSE überkorrigiert. Je größer der Basissatz, desto größer der Anteil der unbesetzten Orbitale - was wiederum bedeutet, dass mit sehr großen Basissätzen das counterpoise-korrigierte Resultat näher am Basissatzlimit liegt und umgekehrt. Bei einem kleinem Basissatz liegen die nicht-korrigierten Resultate zumeist näher am Basissatzlimit, bei einem unendlich großen Basissatz wiederum ist der BSSE ohnehin null. In vielen Fällen ist trotzdem die Abschätzung des BSSE durch die counterpoise-Korrektur deshalb sinnvoll, weil damit die Größe des Fehlers herauszufinden ist, der im gegebenen Basissatz existiert.

Die zweite Möglichkeit, näher an das Basissatzlimit zu gelangen, sind Basissatzextrapolationen. Für die Korrelationsenergie muss die direkte Abstoßung zweier Elektronen möglichst genau beschrieben werden. Dies wird auch das Coulomb-Loch genannt, das in Hartree-Fock nicht tief genug ist, da Elektron 1 Elektron 2 nicht direkt „sieht“, sondern nur das Mittel aus allen anderen Elektronen. Das Coulomb-Loch muss mit zunehmender Genauigkeit durch die Basissätze beschrieben werden, was effektiv durch immer größere Basissätze mit höheren Drehimpulsquantenzahlen geschieht. Es konnte gezeigt werden,<sup>47-51</sup> dass die Konvergenz extrem langsam ist und die Energie mit  $l^{-3}$  für post-Hartree-Fock Methoden konvergiert, wobei  $l$  der höchste Drehimpuls ist, das in den Basissätzen zu finden ist. Die korrelationskonsistenten Basissätze von Dunning wurden speziell vor dem Hintergrund entwickelt, sie zum Basissatzlimit extrapolieren zu können. Die Extrapolationsformel für eine (D,T)Z Extrapolation ist somit für die Korrelationsenergie:

$E_{\text{extrapoliert,DTZ}} = E_{TZ} + \frac{(E_{TZ} - E_{DZ})}{\left(\frac{l_{TZ}}{l_{DZ}}\right)^3 - 1} = E_{TZ} + \frac{(E_{TZ} - E_{DZ})}{\left(\frac{3}{2}\right)^3 - 1}$	(43)
---	------

Wenn die Basissätze beispielsweise auf (T,Q)Z erhöht werden, wird in Gleichung (43) im Nenner  $3/2$  durch  $4/3$  ersetzt, da die Formel jeweils durch die Quantenzahl gegeben wird.

Sowohl für die Hartree-Fock Methode als auch für Dichtefunktionalmethoden, die einen Single-Determinanten-Ansatz besitzen, konvergiert die Energie weitaus schneller als  $l^{-3}$ . Das geschieht näherungsweise mit  $l^{-5}$ . Genauere Untersuchungen kamen zu einer Konvergenz von  $e^{-\sqrt{l}}$ .<sup>52</sup> Trotz dieser schnelleren Konvergenz ist es oft sinnvoll, auch diese Energie zu extrapolieren.

Die dritte Methode, die Basissatzkonvergenz zu erhöhen, besteht in der Einbeziehung von explizit korrelierten Wellenfunktionen. Hier handelt es sich derzeit um eines der sich am schnellsten entwickelnden Gebiete in der theoretischen Chemie, wobei bereits 1929 gezeigt wurde,<sup>53</sup> dass die Wellenfunktion des Helium-Atoms (daher mit zwei korrelierten Elektronen) mit einem Ansatz, der einen  $r_{12}$ -Term beinhaltet, sehr gut beschrieben werden kann.

Im vorherigen Abschnitt wurde das Coulomb-Loch angesprochen. Es tritt dann auf, wenn zwei Elektronen miteinander wechselwirken. In MP2, ungleich CID oder CCD, beeinflussen



Doppelanregungen die Wellenfunktion nicht direkt und somit wird im klassisch linearen  $r_{12}$ -Ansatz für MP2 lediglich ein Term der Grundzustandswellenfunktion hinzuaddiert, wobei der Koeffizient  $d_0$  optimiert werden muss:<sup>54</sup>

$\Phi_{R12}^{MP2} = (1 + d_0 r_{12})\Psi_0$	(44)
---	------

Ausgehend von Gleichung (34), in der die CI-Wellenfunktion dargestellt ist, wird deutlich, dass der  $r_{12}$ -Term in die dazugehörige Wellenfunktion der Doppelanregungen mit eingehen muss.

Diese wird im modernen linearen R12-Ansatz sehr viel komplizierter (wobei hier die Koeffizienten c und d optimiert werden), da die Anregungen in einem sogenannten Komplementärraum erfolgen. Dieser wird in Systemen mit mehr als vier Elektronen durch  $\alpha$  und  $\beta$  aufgespannt, wobei  $\chi$  die jeweiligen Orbitale der einzelnen Elektronen darstellen:

$\Phi_{R12}^{CI} = \Psi_0 + \sum_{ar} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{c<d \\ r<s}} d_{cd}^{rs} \Psi_{cd}^{rs}$	(45)
$\Psi_{cd}^{rs} = \sum_{\alpha<\beta} \langle \chi_\alpha(1)\chi_\beta(2)   \sum_\alpha \chi_\alpha(3) \rangle \langle \chi_\alpha(3) \sum_\beta \chi_\beta(4) \rangle \langle \chi_\beta(4) r_{12}   \chi_r(1)\chi_s(2) \rangle \Psi_{cd}^{\alpha\beta}$	

Oftmals wird der in Gleichung (45) und bislang verwendete  $r_{12}$  -Term jedoch ersetzt, um den Rechenaufwand weiter zu verringern und die Genauigkeit zu erhöhen. Dies führt von den sogenannten  $r_{12}$ -Theorien zu den  $f_{12}$ -Theorien, in denen die Korrelationsfaktoren einfache Linearkombination von Gauss-Funktionen sind, deren Exponenten konstant gehalten werden, jedoch für unterschiedliche Atome andere Werte annehmen können.

Lange war die Lösung von Gleichungen wie (45) sehr problematisch, da bei Systemen mit mehr als vier Elektronen Vierelektron-Mehrzentren-Integrale erhalten werden, die schwierig zu berechnen sind. Deshalb wird die resolution-of-identity (RI) oder density-fitting (DF)-Näherung verwendet, um den Rechenaufwand für diese Integrale zu reduzieren.

Diese letztere Näherung lässt sich am leichtesten durch das Coulomb-Integral aus den Gleichungen (21) und (22) erklären:

$J = \sum_{b \neq a, d \neq c} \int \frac{\chi_a(1)\chi_b(1)\chi_c(2)\chi_d(2)}{r_{12}} dx_1 dx_2 = \int \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d\tau = \left\langle \rho \left  \frac{1}{r_{12}} \right  \rho \right\rangle$	(46)
$\rho(x) = \sum_{ab} \chi_a(x)\chi_b(x); x = 1,2$	

Eigentlich wäre hier ein zwei-Elektronen-vier-Zentren Integral zu lösen. Da aber beide Basisfunktionen im Zähler durch die Dichte  $\rho$  dargestellt werden können (mit der wir uns im folgenden Kapitel der Dichtefunktionaltheorie ausgiebig beschäftigen), vereinfacht sich die Gleichung, wenn die Dichte durch eine sogenannte Auxiliärbasis gefittet wird. Dies ist besonders einfach, da nun beide Basisfunktionen eine einzelne Elektronendichte darstellen und somit nicht, wie der Austauschoperator, die Elektronen miteinander vertauschen (vergleiche mit Gleichung (18)):

$\rho(r) \approx \tilde{\rho}(r) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \phi_{\alpha}(r)$	(47)
---	------

In Gleichung (46) und (47) wird das Produkt zweier Orbitalterme mit einem Dichteterm gefittet. Da diese beiden Orbitalterme, auch wenn sie nur einer Dichte entsprechen, jedoch an verschiedenen Zentren zu finden sind, muss die entsprechende Auxiliärbasis (Hilfsbasis) eine weitere, höhere Drehimpulsfunktion besitzen als die zugrundeliegende Basisfunktion (die Multiplikation zweier s-Funktionen an verschiedenen Zentren ergibt beispielsweise eine p-Funktion).

Infolgedessen sind zwei Dichten zu fitten, die jeweils aus zwei Orbitalen und deren Koeffizienten bestehen, und wir erhalten anstatt eines Vierzentrenintegrals (formal  $N^4$ ) zwei Dreizentrenintegrale (formal  $N^3$ ), die jedoch asymptotisch wie  $N^2$  skalieren, wobei  $N$  die Anzahl der Elektronen darstellt und  $\alpha$  und  $\beta$  durch die aufgespannte Auxiliärbasis wiedergegeben wird.  $ab$  bzw.  $cd$  sind die vier verschiedenen Zentren aus Gleichung (46):

$\tilde{J} = \left\langle \tilde{\rho} \left  \frac{1}{r_{12}} \right  \tilde{\rho} \right\rangle = \sum_{\alpha, \beta} \left\langle \rho \left  \frac{1}{r_{12}} \right  \alpha \right\rangle \langle \alpha   \beta \rangle^{-1} \langle \beta   \rho \rangle = \sum_{abcd\alpha\beta} D_{ab} \left\langle ab \left  \frac{1}{r_{12}} \right  \alpha \right\rangle \langle \alpha   \beta \rangle^{-1} \langle \beta   cd \rangle D_{cd}$ $D_{ab} = \sum_i C_{ai} C_{bi}^*$	(48)
--	------

Der untere Term in Gleichung (48) stellt die sogenannte Dichtematrix dar, die die Multiplikation zweier Orbitalkoeffizienten aus Gleichung (18) beschreibt.

Ähnlich wie die Dichtefittingmethoden für das Coulomb-Integral wird für die  $f_{12}$ -Methode die complementary auxiliary basis set (CABS)-Näherung verwendet. Zwar gibt es in Gleichung (45) mehrere Dichten zu fitten, aber dadurch erhöht sich der Rechenaufwand lediglich um einen Faktor und nicht um eine Potenz. Die  $r_{12}$  beziehungsweise  $f_{12}$ -Rechnungen haben im Gegensatz zu den normalen Korrelationsmethoden den Vorteil, dass deren Basissatzkonvergenz mit  $l^{-7}$  anstatt  $l^{-3}$  skaliert. Als Nachteil ist anzusehen, dass sie zumindest bislang stark parametrisiert sind und nur für Atome sinnvoll sind, für die vernünftige Auxiliärbasen und auch spezielle  $f_{12}$ -Basissätze existieren. Auch sind Basissatzextrapolationen der  $f_{12}$ -Methoden derzeit noch nicht Standard, so dass beide Methoden einen ähnlichen Aufwand besitzen, wobei aber darauf hinzuweisen ist, dass die Entwicklung der  $f_{12}$ -Methoden derzeit voranschreitet. Weiterhin wird mit  $f_{12}$ -Methoden lediglich die Basissatzabhängigkeit der Korrelationsenergie von zwei Elektronen beschleunigt, für drei- oder Mehrelektronenterme ist diese Konvergenzbeschleunigung nicht so einfach zugänglich, wobei auf der anderen Seite eine reine CCSD(T)- $f_{12}$ -Rechnung der einer CCSD- $f_{12}$  + (T) – Rechnung vorzuziehen ist, in der der Anteil der Triples durch die Differenz von CCSD(T) und CCSD- $f_{12}$  erhalten wurde, weil in der ersten Rechnung die erhaltenen Cluster-Amplituden mit der hohen Basissatzkonvergenz optimiert wurden.

Da in Abbildung 2.2 von links nach rechts zwar der Rechenaufwand steigt, die jeweiligen Energiebeiträge aber immer mehr abnehmen, ist es durchaus sinnvoll, einfach kleinere Basissätze zu nutzen, um den höheren Energiebeitrag abzuschätzen. Somit wird Hartree-Fock, und vor allem CCSD mit einem hohen Basissatz berechnet, und dazu die Differenz von CCSD(T) und CCSD mit einem kleineren Basissatz addiert. Diese Methoden wurden allgemein schon sehr früh von Pople vorgeschlagen,<sup>55,56</sup> wobei in der sogenannten G1-Methode erst eine Hartree-Fock Optimierung mit einem kleinen Basissatz von kleiner double- $\zeta$  Qualität (6-31G\*) zusammen mit einer Frequenzberechnung (zur Bestimmung der Nullpunktsenergie) durchgeführt wird, dann eine MP2 (mit core)-Optimierung mit dem gleichen Basissatz, und dann eine QCISD(T)-Rechnung (mit frozen-

core) mit einem kleinen Basissatz von triple- $\zeta$  Qualität (6-311G\*\*), der sehr wenige Polarisationsfunktionen besitzt, durchgeführt werden. Bei der nochmaligen Betrachtung von Abbildung 2.2 ist erkennbar, dass diese Basissätze viel zu klein sind, um vernünftige Ergebnisse zu erzielen. Letztlich ist dies noch keine Extrapolationsmethode, da hier lediglich mit QCISD(T)/6-311G\*\*//MP2/6-31G\* gerechnet wird. Dies gelang erst mit der sogenannten G2-Methode,<sup>57-60</sup> die von G1 ausgeht, jedoch diffuse Funktionen und Polarisationsfunktionen auf MP4- bzw. MP2-Level zu der obigen Energie hinzurechnet. Dazu wurde wiederum eine High-Level-Korrektur hinzugefügt, die für jedes gepaarte und ungepaarte Elektron eine gewisse Energie addiert, um experimentelle Atomisierungsenergien besser zu reproduzieren. Später fand man heraus, dass es genügt, jeden Effekt der diffusen und Polarisationsfunktionen auf MP2 zu rechnen (G2(MP2)).<sup>61</sup> Diese Methoden wurden danach durch die G3-Theorie abgelöst, bei der QCISD(T) durch CCSD(T) ersetzt und größere Basissätze verwendet wurden.<sup>62-65</sup> Das ging auch einher mit größeren und besseren Testsätzen.<sup>66,67</sup> Danach wurde die G3X-Theorie entwickelt, die anstatt der MP2-Geometrien und Nullpunktsschwingungen die Dichtefunktionalmethode B3LYP (siehe nächstes Kapitel) verwendet.<sup>68,69</sup> Die letzte Generation dieser Methoden ist die G4-Methode, die auch relativistische Effekte mit einbezieht.<sup>70,71</sup>

Die CBS-Methoden sind den GX-Methoden sehr ähnlich.<sup>72-75</sup> Auch hier werden B3LYP-Geometrien<sup>76,77</sup> angewendet, um eine CCSD(T)-Korrektur mit einem 6-31G\* Basissatz (bei CBS/APNO 6-311+G(2df,p), also ein triple- $\zeta$  Basissatz) zu MP4 und dann zu MP2 zu erhalten. Im Fall von CBS/APNO<sup>78</sup> und ebenso bei anderen Varianten wird jedoch die PNO-Methode<sup>79-81</sup> für MP2 verwendet, um das Basissatzlimit zu erreichen. Dies entspricht bei CBS/APNO mindestens einem Basissatz von einer quadruple- $\zeta$  Qualität. Auch hier wird eine high-level-Korrektur den Energien hinzugefügt. Im correlation consistent composite approach<sup>82,83</sup> wird zu MP2/aug-cc-pV(D,T,Q)Z Energien eine CCSD(T)/cc-pVTZ-Korrektur hinzugefügt, wobei Core-Valenz-Korrelation und skalarrelativistische Effekte mit MP2 abgeschätzt werden.

Schießlich sind die am weitesten verfeinerten und besten Extrapolationsmethoden die Weizmann (Wn)-Methoden. Bei der W1-Methode wird eine Extrapolation sowohl für Hartree-Fock als auch für CCSD mit aug' (wobei hier die diffusen Funktionen auf den Wasserstoffatomen vernachlässigt werden)-cc-pV(T,Q)Z durchgeführt, (T) wird mit aug'-cc-pV(D,T)Z hinzugefügt, wobei hier der Korrelationsanteil nicht mit  $l^{-3}$ , sondern mit  $l^{-3.22}$  (HF mit  $l^{-5}$ ) extrapoliert wird; die Core-Valenz Korrelation wird mit einem Basissatz von triple- $\zeta$  Qualität abgeschätzt und skalarrelativistische Korrekturen addiert.<sup>84,85</sup> Schließlich wird in der W2-Theorie die CCSD-Rechnung mit aug'-cc-pV(Q,5)Z gemacht, die CCSD(T)-Rechnung bzw. die (T)-Korrektur mit aug'-cc-pV(T,Q)Z und dort mit  $l^{-3}$  extrapoliert. Eine weitere Form der Wn-Methode ist die Erweiterung auf explizit korrelierte Methoden, die dann mit  $l^{-7}$  extrapoliert werden.<sup>86</sup>

## 2.5 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Einen anderen Zugang zur Korrelationsenergie bieten die sogenannten Dichtefunktionalmethoden. Diese gehen bereits auf Arbeiten von Thomas und Fermi im Jahr 1927 zurück.<sup>87-90</sup> Die Elektronendichte beinhaltet alle Informationen, die für eine exakte Beschreibung des Systems, aber auch der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung benötigt wird. Den Beweis führten Hohenberg und Kohn jedoch erst 1964:<sup>91</sup> Dabei wird von zwei externen Potenzialen  $v_1(r)$ ,  $v_2(r)$  und zwei daraus resultierenden Hamilton-Operatoren  $\hat{H}_1$  und  $\hat{H}_2$  ausgegangen, die die gleiche Dichte  $\rho$  ergeben.

Wenn diese Elektronendichte nicht durch die Wellenfunktion  $\Psi_1$ , sondern auch noch durch eine zweite Wellenfunktion  $\Psi_2$  beschrieben werden könnte, wäre die Elektronendichte nicht eindeutig bestimmt und nicht in der Lage, die Wellenfunktion in der Schrödinger-Gleichung zu ersetzen. Bei weiterer Anwendung des Variationsprinzips, welches davon ausgeht, dass die angenommene Wellenfunktion eine Näherung der echten Wellenfunktion ist und somit eine höhere Energie ergibt als die Grundzustandsenergie, erhalten wir beim Austausch der beiden Wellenfunktionen und Hamilton-Operatoren zwei Gleichungen:

$E_1^0 < \langle \Psi_2   \hat{H}_1   \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2   \hat{H}_2   \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2   \hat{H}_1 - \hat{H}_2   \Psi_2 \rangle = E_2^0 - \int \rho(r)(v_1(r) - v_2(r)) dr$	(49)
$E_2^0 < \langle \Psi_1   \hat{H}_2   \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1   \hat{H}_1   \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1   \hat{H}_2 - \hat{H}_1   \Psi_1 \rangle = E_1^0 - \int \rho(r)(v_2(r) - v_1(r)) dr$	

Die Addition beider Gleichungen führt zu dem Widerspruch, der den Beweis von Hohenberg und Kohn ausmacht:

$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0$	(50)
---------------------------------	------

Dies wiederum bedeutet, dass nicht nur die Dichte in einem nicht entarteten Grundzustand durch die Wellenfunktion eindeutig bestimmt ist, sondern auch umgekehrt. Und dies führt dazu, dass die Energie der elektronischen Schrödinger-Gleichung (2) und (3) durch die Dichte eindeutig bestimmt ist, mit dem nuklearen Potenzial  $v_N(r)$ :

$E_1^0(\rho(r)) = T(\rho(r)) + E_{eN}(\rho(r)) + E_{ee}(\rho(r))$ $= T(\rho(r)) + \int \rho(r)v_N(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \tilde{E}_{xc}(\rho(r))$	(51)
---	------

Alle Terme der unteren Zeile von Gleichung (51) sind bekannt, mit Ausnahme des ersten und des letzten Terms, der kinetischen Energie ( $T_s$ ) und der Austausch-Korrelationsenergie ( $E_{xc}$ ). Wie bei den wellenfunktionsbasierten Methoden soll der zweite unbekannte Term sowohl den Austausch als auch die Korrelation der Elektronen exakt beschreiben.

### 2.5.1 Das homogen verteilte Elektronengas (UEG)

Das Austauschfunktional und das Funktional für die kinetische Energie können exakt bestimmt werden, wenn eine konstante Elektronendichte und eine konstant verteilte positive Ladung angenommen werden.<sup>92</sup> Dieses System wird als homogen verteiltes Elektronengas (Uniform Electron Gas-UEG) bezeichnet und entspricht einem der bekannten Grenzwerte in der Dichtefunktionaltheorie. Hier wird eine konstante, große Anzahl  $N$  Elektronen in einer Box mit dem Volumen  $V$  unter periodischen Randbedingungen (was bedeutet, dass es unendlich viele dieser Boxen in alle Raumrichtungen vorkommen) angenommen. Die Elektronendichte ergibt sich aus dem Quotienten der Anzahl der Elektronen und dem Volumen,  $N/V$ . Die Coulomb-Abstoßung (dritter Term in Gleichung (51), rechte Seite) und die Energie des positiv geladenen Hintergrunds sind gleich, da sich alle Dichten exakt entsprechen. Diese Summe hebt sich jedoch mit der Anziehung der Elektronen (zweiter Term Gleichung (51), rechte Seite) und der Kerne wieder auf, da wir hier, wie bei der Abstoßung, die gleiche Dichte besitzen. Es bleiben also nur noch die kinetische und die Austauschkorrelationsenergie übrig, die es in diesem Modellsystem zu bestimmen gilt. Das System entspricht einem in der Quantenmechanik bekannten System, dem Teilchen im dreidimensionalen, periodischen Kasten, wobei eine große Anzahl von Elektronen vorausgesetzt ist. Die Lösungen dessen

sind periodische ebene Wellen, die die Wellenfunktion und Dichte ergeben, wobei  $V$  das Volumen ist und  $n$  durch die Quantenzahlen gegeben sind:

$\Psi_{k_x, k_y, k_z}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}; \quad k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{V^{1/3}} n_{x,y,z}$	(52)
---	------

Für das weitere Vorgehen definieren wir die Elektronendichte (wie in der unteren Zeile von Gleichung (46)) und verschiedene Dichtematrizen. Die reduzierten, spinlosen Dichtematrizen erster und zweiter Ordnung (für ein und für zwei Elektronen) ergeben sich aus der Integration der Wellenfunktion:

$\rho_1(r'_1, r_1) = N \int \dots \int \Psi(r'_1 \omega_1 x_2 \dots x_N) \Psi^*(r_1 \omega_1 x_2 \dots x_N) d\omega_1 dx_2 \dots dx_N$ $\rho_2(r'_1 r'_2, r_1 r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Psi(r'_1 \omega_1 r'_2 \omega_2 x_3 \dots x_N) \Psi^*(r_1 \omega_1 r_2 \omega_2 x_3 \dots x_N) d\omega_1 d\omega_2 dx_3 \dots dx_N$	(53)
--	------

In Gleichung (53) wird sowohl über den Spin als auch über die Koordinaten integriert. Die Integration über die Koordinaten  $r_1$  und  $r'_1$  ergibt die generalisierte Form der Elektronendichtematrix. Die Dichte aus Gleichung (46) ergibt sich, wenn aus dem Integral eine (unendliche) Summe und das Diagonalelement betrachtet wird. Außerdem lässt sich die Dichtematrix erster Ordnung aus der Dichtematrix zweiter Ordnung gewinnen:

$\rho(1) = \rho(r_1) = \rho_1(r_1, r_1); \quad \rho_2(r_1, r_2) = \rho_2(r_1 r_2, r_1 r_2)$ $\rho_1(r'_1, r_1) = \frac{2}{N-1} \int \rho_2(r'_1 r_2, r_1 r_2) dr_2$	(54)
---	------

Wenn wir die Energie der Elektron-Elektron-Abstoßung mit der „klassischen“ Coulomb-Energie vergleichen, erhalten wir die Paarkorrelationsfunktion  $h$ , die alle nichtklassischen Effekte, also die Austauschkorrelationsenergie beschreibt:

$E_{ee} = \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 + E_{xc}$ $\rho_2(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \rho(r_1) \rho(r_2) [1 + h(r_1, r_2)]$	(55)
---	------

Diese Paarkorrelationsfunktion besitzt einige wichtige Eigenschaften, wenn wir den unteren Teil von Gleichung (55) in Gleichung (54) einfügen:

$\frac{N-1}{2} \rho(r_1) = \frac{1}{2} \rho(r_1) \left[ N + \int \rho(r_2) h(r_1, r_2) dr_2 \right]$ $\int \rho(r_2) h(r_1, r_2) dr_2 = \int \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_2 = -1$	(56)
---	------

$\rho_{xc}$  ist das Austausch-Korrelationsloch, eine der zentralen Größen in der Dichtefunktionaltheorie.

Die Dichtematrix zweiter Ordnung aus Gleichung (54) für das UEG ergibt sich aus der Wellenfunktion von Gleichung (52):

$\rho(r_1, r_2) = \frac{2}{V} \sum_{\vec{k}}^{N=\text{besetzt}} e^{i\vec{k} \cdot (r_1 - r_2)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{4\pi^3} \int_{\vec{k}}^N e^{i\vec{k} \cdot r_{12}} d\vec{k}$ $= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{12}} \sin\theta d\theta d\phi$	(57)
--	------

Im periodischen Fall des UEG gibt es unendlich viele Orbitale und die Summe in (57) wird zu einem Integral. Dieses geht von Null bis zu der Variable  $k_F$  (die jedoch positionsabhängig im UEG sein kann), in der alle Orbitale besetzt sind. Die Variable  $k_F$  lässt sich wiederum aus der Einelektronendichte errechnen:

$\rho(r) = \frac{k_F^3}{3\pi^2}; k_F(r) = \frac{1}{\sqrt[3]{3\pi^2\rho(r)}}$	(58)
--	------

Durch die Umwandlung in sphärische Koordinaten ( $r, s$  – in Gleichung (59) definiert) lässt sich das Integral in Gleichung (57) lösen, so dass die Zweielektronendichtematrix berechnet werden kann:

$\rho_2(r_1, r_2) = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta e^{ik \cdot r_{12} \cos\theta} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 3\rho(r) \frac{\sin(t) - t\cos(t)}{t^3} = \rho_2(r, s)$ $r = \frac{1}{2}(r_1 + r_2); s = r_{12} = r_1 - r_2; t = k_F(r)s$	(59)
--	------

Die kinetische Energie und die Austauschenergie lassen sich aus der Lösung der Zweielektronendichtematrix (59) ermitteln. Für die Thomas-Fermi-kinetische Energie muss der Laplace-Operator erst in sphärische Koordinaten umgewandelt werden und da der Laplacian der Dichte in dem homogenen System Null ist, ergibt sich:

$\nabla_{r_1}^2 = \frac{1}{4}\nabla_r^2 + \nabla_s^2 + \nabla_r \nabla_s; \nabla_{r_2}^2 = \frac{1}{4}\nabla_r^2 + \nabla_s^2 + \nabla_r \nabla_s$ $[\nabla_1^2 \rho_2(r_1, r_2)]_{r_2=r_1} = \left[ \left( \frac{1}{4}\nabla_r^2 + \nabla_s^2 + \nabla_r \nabla_s \right) \rho_1(r, s) \right]_{s=0} = \frac{1}{4}\nabla_r^2 \rho(r) - \frac{3}{5}(3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3}$ $T_{TF}(\rho) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr$	(60)
--	------

Eine ähnliche Lösung der Gleichungssysteme ergibt die Slater-Dirac-Austauschenergie:

$K_D(\rho) = \frac{1}{4} \iint \frac{[\rho_2(r_1, r_2)]^2}{r_{12}} dt = \frac{1}{4} \iint \frac{[\rho_2(r, s)]^2}{s} dr ds$ $= 9\pi \int \rho^2(r) \frac{1}{k_F^2} dr \int_0^\infty \frac{(\sin(t) - t\cos(t))^2}{t^5} dt = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr$	(61)
---	------

Der letzte, noch nicht beschriebene Term ist die Korrelationsenergie des UEG,<sup>93</sup> die jedoch nur für den Grenzwert der unendlich hohen<sup>94,95</sup> und unendlich niedrigen<sup>96,97</sup> Elektronendichte analytisch bekannt ist:

$E_c(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int \rho \varepsilon_c^\zeta(\rho, \zeta) dr; \rho = \rho_\alpha + \rho_\beta, \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$ $\lim_{\rho \rightarrow \infty} e_c^{\zeta=0} = 0.311 \ln r_s - 0.048 + r_s(A^0 r_s + C^0); r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}; A^0, C^0 = konst.$ $\lim_{\rho \rightarrow 0} e_c^{\zeta=0} = \frac{1}{2} \left( \frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{3/2}} + \frac{g_2}{r_s^2} + \dots \right); g_0, g_1, \dots = konst.$	(62)
---	------

Ein weiterer wichtiger Term, der in Gleichung (62) eingeführt wurde, ist die Spin-Polarisation, die die Gleichungen weiter kompliziert, wenn die Spindichte  $(\rho_\alpha - \rho_\beta)$  nicht Null ist. Dieser Term muss nur für die Korrelationsenergie eingeführt werden, denn die Austauschenergie zwischen zwei ungleichen Spins ist per Definition Null. Da jedoch nur die Korrelationsenergie der beiden Grenzwerte bekannt

ist, werden diese beiden bekannten Werte zusammen mit der Korrelationsenergie, die durch hochgenaue Monte-Carlo-Simulationen für weitere Werte erhalten wurde,<sup>98</sup> gefittet.<sup>99-101</sup> Die verschiedenen Parametrisierungen dieser UEG-Korrelationsenergie unterscheiden sich jedoch nur wenig voneinander und geben in fast allen Fällen sehr ähnliche Resultate.

Wenn wir alle drei Terme, also die kinetische, die Austausch-, und die Korrelationsenergie (hier ohne explizit angegebene Formel) in Gleichung (51) einsetzen, erhalten wir:

$E^{UEG}(\rho(r)) = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + E_{eN}(\rho(r)) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 - C_X \int \rho(r)^{4/3} dr - \int \rho \varepsilon_c^\zeta dr$	(63)
---	------

Eine genauere Betrachtung von Gleichung (63) zeigt die Stärken und Schwächen der Dichtefunktionaltheorie: Sie ist formal exakt und in dieser Form brauchen wir lediglich die Elektronendichte, eine dreidimensionale Größe, zu berechnen. Diese ergibt sich direkt aus Funktionen der Elektronendichte, und man müsste somit die Gleichungen nicht selbstkonsistent lösen, um die Energie zu erhalten. Der Nachteil hier sind die komplizierten Terme der Korrelationsenergie, die nicht einfach analytisch integrierbar bzw. ableitbar sind. Dies wird zumeist gelöst, indem ein atomzentriertes Grid verwendet wird, welches genug Punkte besitzt; auf diesem Grid werden die DFT-Gleichungen numerisch integriert.

### 2.5.2 Gradientenkorrigierte Funktionale und Kohn-Sham-Gleichungen

Obwohl, wie oben erwähnt, Gleichung (63) für das UEG formal exakt ist, ist sie jedoch leider nicht in der Lage, beispielsweise kovalente Bindungen zwischen zwei Atomen gut darzustellen und deren Dissoziationsenergien zu bestimmen. Das Problem liegt vor allem in der Beschreibung der kinetischen Energie, die extrem nicht-lokal ist. Auch die Inhomogenität von Atomen und Molekülen sollte berücksichtigt werden. Einer der ersten Versuche bezog den Gradienten der Energie mit ein.<sup>102</sup> Die Gradientenkorrektur für die kinetische Energie  $T^H$  kann einfach über das Wasserstoffatom hergeleitet werden, bei dem wir wissen, dass die exakte Wellenfunktion ein Slater-Orbital ist:

$\begin{aligned} \Psi^{H,exakt} &= ae^{-\alpha r} \\ T^H = \tau^H &=  \nabla \Psi^H ^2 = a^2 \alpha^2 e^{-2\alpha r} \\ \rho^H &=  \Psi^H ^2 = a^2 e^{-2\alpha r};  \nabla \rho^H ^2 = a^4 \alpha^2 e^{-4\alpha r} \\ T^H = \tau^H &= \frac{1}{4} \frac{ \nabla \rho^H ^2}{\rho^H} \end{aligned}$	(64)
---	------

Auch wenn Gleichung (64) historisch nicht so hergeleitet wurde (es fehlt der Term der kinetischen Energie, der lediglich von der Elektronendichte abhängig ist), ist der Term jedoch bis auf den Vorfaktor der, der in erster Näherung zu der kinetischen Energie des UEG aus Gleichung (60) hinzuaddiert wird, der sogenannten von-Weizsäcker Korrektur. Leider reicht dieser Term jedoch nicht aus, um Ergebnisse mit einer Genauigkeit zu erzielen, die Rechnungen praktikabel macht. Auch wenn bis zum Term vierter Ordnung (der von-Weizsäcker Term ist ein Term zweiter Ordnung) eine leichte Verbesserung zu erzielen ist, sind trotzdem alle höheren Terme zu ungenau zur Beschreibung der kinetischen Energie.<sup>103,104</sup>

Deshalb schlugen Kohn und Sham 1963 vor,<sup>105</sup> die kinetische Energie der Hartree-Fock Methode zu nutzen, um die Elektronendichte aus dem Quadrat der Hartree-Fock Orbitale und daraus den Austauschkorrelationsterm zu erhalten. Dies bedeutet wiederum, dass die Kohn-Sham-Gleichungen ähnlich der Hartree-Fock-Gleichungen selbstkonsistent gelöst werden müssen. Der Fock-Operator in

Gleichung (21) und die Hartree-Fock Energie in Gleichung (22) werden somit (wobei der Austauschoperator in Gleichung (21) durch das Austauschkorrelationspotenzial ersetzt wird):

$\begin{aligned}\hat{h}_{eff}\chi_a(1) &= \varepsilon_a\chi_a(1) = \left(\hat{h}(1) + \sum_{b \neq a} \hat{J}_b(1) + v_{xc}(r)\right)\chi_a(1) \\ &= \left(\hat{h}(1) + \sum_{b \neq a} \hat{J}_b(1) + \frac{\delta E_{xc}(\rho(r))}{\delta \rho(r)}\right)\chi_a(1)\end{aligned}$	(65)
$E_{KS} = \sum_{i=1}^{N=bes.} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N=bes.} \langle \chi_i   \hat{J}   \chi_i \rangle + E_{xc}(\rho(r)) - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr$	

Daher wurden in der Anfangszeit von DFT einfach die bereits programmierten Hartree-Fock-Codes umgeschrieben, wobei die Austausch-Korrelationsenergie, wie zuvor erwähnt, numerisch berechnet wird. Ein weiterer Vergleich zwischen Hartree-Fock und Dichtefunktionaltheorie zeigt, dass das Hartree-Fock Austauschpotenzial weder lokal (durch den Austauschoperator) noch multiplikativ ist. Letzteres bedeutet, dass die Ableitung des Funktionals (in diesem Fall des Hartree-Fock Funktionals) nach der Elektronendichte in Hartree-Fock nicht genau bestimmt und der Operator orbitalabhängig ist. Es ist jedoch möglich, die Hartree-Fock Orbitale unter Erhaltung der Energie so zu optimieren, dass diese ein multiplikatives Potenzial ergeben. Solche Methoden werden  $E_{xx}$  oder *OEP* (für engl.: Optimized Effective Potential) genannt.<sup>106-108</sup> Dennoch ergeben die OEP Methoden weiterhin ein nicht-lokales Austausch-Korrelationsloch, als auch die exakte Hartree-Fock Energie. Da auch in DFT die jeweiligen Spins (wie im Korrelationsfunktional des UEG) getrennt und lediglich auf der Basis der Spindichte behandelt werden, hat die Spin-Kontamination und der Erwartungswert des Spinoperators  $\hat{S}^2$  von Gleichung (23) eine andere Bedeutung als in der Hartree-Fock Methode.

Nun wäre anzunehmen, dass das Problem weiter vereinfacht werden kann, indem nicht nur die kinetische Energie, sondern auch die Austauschenergie der Hartree-Fock Methode verwendet wird. Dies würde das Problem der unbekanntenen Austauschkorrelationsenergie weiter reduzieren, und man müsste nur noch das Korrelationsfunktional bestimmen. Dies ist jedoch leider nicht möglich, da das Austausch-Korrelationsloch  $\rho_{xc}$ , das in Gleichung (56) definiert wurde, in der Hartree-Fock Methode inhärent nicht-lokal, für alle Dichtefunktionalmethoden jedoch lokal ist: Um dies zu zeigen, gehen wir zunächst von einem gemittelten Austausch-Korrelationsloch  $\bar{\rho}_{xc}$  aus, indem eine Koordinatentransformation in sphärische Koordinaten durchgeführt wird, um das gemittelte Austausch-Korrelationsloch  $\rho_{xc}^{SA}$  zu erhalten:

$E_{xc}(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} \int dr \rho(r) \int_0^\infty 4\pi s ds \rho_{xc}^{SA}(r, s) dr$	(66)
---	------

Dieses Austausch-Korrelationsloch kann in Terme aufgeteilt werden, die das Austauschloch  $\rho_x$ , das spin-gleiche Korrelationsloch und das spin-ungleiche Korrelationsloch  $\rho_c$  beschreiben. Da das Hartree-Fock Austauschloch für die Austauschkorrelationsenergie durch die Dichtematrix (53) exakt bekannt ist, erhalten wir:



$\rho_x(r_1, r_2) = -\frac{1}{2} \frac{\rho_1(r_1, r_2)\rho_1(r_2, r_1)}{\rho(r_1)}$ $E_x(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1)\rho_x(r_1, r_2) dr_1 dr_2$ $\int \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_2 = -1$ $\int \rho_x(r_1, r_2) dr_2 = -1; \int \rho_c(r_1, r_2) dr_2 = 0 \text{ (für ein Elektron bei } r_1)$	(67)
--	------

Das Austauschloch integriert somit zu -1, und das Korrelationsloch verändert zwar die Form, aber nichts an seiner Tiefe. Bei einem einzigen Elektron bedeutet dies für das Austausch-Korrelationsloch, dass es gleich der negativen Elektronendichte ist. Nehmen wir an, wir haben ein gestrecktes  $H_2^+$ -Molekül mit etwas größerem Abstand. Dann ist das Austausch-Korrelationsloch über beide Zentren verteilt, da wir ein Elektron mit je 50% Wahrscheinlichkeit an Atom A und an Atom B finden. Ein anderes Modellsystem ist das  $H_2$ -Molekül in seinem Grundzustand; das Austauschloch ist exakt durch die Wellenfunktion beschreibbar. Da der Grundzustand durch eine Slaterdeterminante beschrieben wird, in der lediglich das niedrigste Orbital  $\psi_i(r_i)$  doppelt besetzt ist, ist das Austauschloch bestimmt durch:

$\rho_x^{HF}(r_1, r_2) = -\frac{1}{2} \frac{\sum_{i>j} \psi_i(r_1)\psi_j(r_2)\psi_j(r_1)\psi_i(r_2)}{\sum_{i=N=besetzt}  \psi_i(r_2) ^2}$ $\rho_x^{HF}(r_1, r_2) = \rho_{xc}^{HF}(r_1, r_2) = -\frac{1}{2} \rho(r_2) \text{ (für ein Elektron bei } r_1)$	(68)
---	------

Das Austauschloch ist also gleich der negativen Elektronendichte des einen Elektrons, welches vor allem aber über beide Zentren verteilt ist. Das Austauschintegral sorgt dafür, dass das Austauschloch nicht-lokal über beide Zentren verteilt ist.

Die exakte Lösung des  $H_2$ -Moleküls ist, wie vorher erwähnt, eine einfache CISD Wellenfunktion. Lässt man das Molekül dissoziieren, wird die Gesamtwellenfunktion durch die Linearkombination der Orbitale auf Atom A und Atom B approximiert (ohne den Spin zu berücksichtigen), es verschwinden alle Überlappungsfunktionen, und das Austauschkorrelationsloch wird zu:

$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A(r_1)\psi_B(r_2) + \psi_B(r_1)\psi_A(r_2))$ $\rho_{xc}(r_1, r_2) = -\frac{\psi_A(r_1)\psi_A(r_1)\psi_A(r_2)\psi_A(r_2) + \psi_B(r_1)\psi_B(r_1)\psi_B(r_2)\psi_B(r_2)}{\psi_A(r_2)\psi_A(r_2) + \psi_B(r_2)\psi_B(r_2)}$	(69)
--	------

Aus Gleichung (69) lässt sich Folgendes erkennen: Wenn ein Elektron von Atom A genommen wird, taucht das Austauschloch lediglich auf diesem Atom auf und nicht auf Atom B und umgekehrt. Ansonsten ergäbe die Wellenfunktion in Gleichung (69) null. Dies wiederum bedeutet, dass für das gestreckte  $H_2$ -Molekül das Austauschkorrelationsloch *lokal* sein muss. Das Austauschloch in Hartree-Fock in Gleichung (68) würde aber auf alle Fälle ein *nicht-lokales* Austauschloch ergeben. Die post-Hartree-Fock Elektronenkorrelation ist somit in der Lage, dieses *nicht-lokale* Austauschkorrelationsloch in ein *lokales* umzuwandeln.<sup>109</sup> Dies erklärt die gescheiterten Versuche, zu Hartree-Fock ein *lokales*, dichteabhängiges Korrelationsfunktional hinzuzuaddieren.<sup>110-113</sup> Daher sollte das Austauschfunktional auch lediglich die Hartree-Fock Energie von Atomen, jedoch nicht von

Molekülen beschreiben können.<sup>114</sup> Zusätzlich sollte das Austauschfunktional in der Lage sein, einen gewissen Anteil der statischen Korrelation wiederzugeben.

Das Austauschkorrelationsloch von DFT ist (semi-)lokal, da sowohl das Austauschloch als auch das Korrelationsloch lediglich von der lokalen Dichte  $\rho$  abhängen. Das erklärt den Erfolg des einfachsten Dichtefunktional, der Local Spin Density Approximation (LSDA). LSDA ergibt trotz seines sehr einfachen Ursprungs und der Näherung, dass die Elektronendichte überall konstant ist, bereits geringere Fehler als die Hartree-Fock Methode. Dies ist insofern überraschend, als diese Methode eher für metallische Festkörper als für Moleküle entwickelt wurde und dort auch immer noch benutzt wird. Ein Fehler, der mit dieser Näherung (mit LSDA und im allgemeinen DFT) gemacht wird, ist der Selbstwechselwirkungsfehler: Wenn wir ein Ein-Elektronensystem wie das Wasserstoffatom betrachten, entspricht der Austauschterm dem negativen Coulomb-Term, während der Korrelations-term null ist, was bedeutet, dass der Elektron-Elektron Term exakt null ist (wir daher keine Selbstwechselwirkung zwischen den Elektronen haben). Da aber der Austauschterm, der vom Quadrat der Dichte abhängig ist, anders skaliert als das Austauschfunktional, das von  $\rho^{4/3}$  abhängig ist, ist es mit derzeitigen einfachen Dichtefunktionalen unmöglich, keinen Selbstwechselwirkungsfehler zu erreichen- dies geht nur, wenn ein Coulomb-ähnlicher Term zusätzlich mit in das Austausch-Korrelationsfunktional eingeführt wird.<sup>115-117</sup> Der wiederum bewirkt, dass das Potential orbitalabhängig wird und verkompliziert damit die Kohn-Sham-Gleichungen.

LSDA unterscheidet sich insofern von der Local Density Approximation (LDA), als die Spindichten einzeln betrachtet und deren Energieterme aufaddiert werden können. Somit entsprechen sich beide Methoden für den closed-shell Fall:

$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \sum_{\sigma=Spin} \int e_{x\sigma}^{UEG}(\rho_\sigma) dr + \sum_{\sigma=Spin} \int e_{c\sigma\sigma}^{UEG}(\rho_\sigma, \rho_\sigma) dr + \int e_{c\alpha\beta}^{UEG}(\rho_\alpha, \rho_\beta) dr$	(70)
---	------

Deshalb ist die Dichtefunktionaltheorie in dieser Form von vornherein Spin-unrestricted; sowohl das Austauschfunktional, als auch das Korrelationsfunktional liegen in der UKS(UHF)-Form vor, auch wenn es ROKS-Varianten gibt.<sup>118-121</sup> LSDA überschätzt die Korrelationsenergie bei weitem,<sup>122-124</sup> da dort angenommen wird, dass die Elektronendichte überall konstant ist. Dies wiederum bedeutet, dass für ein Molekül für die Berechnung der Korrelationsenergie überall eine konstante Elektronendichte angenommen wird, auch wenn diese bei sehr großen Abständen nicht vorhanden ist. Daher wurde vorgeschlagen, die Spin-gleiche Elektronenkorrelation in Gleichung (70) vollständig zu vernachlässigen.<sup>125,126</sup> Es gibt jedoch andere Möglichkeiten, ausgehend von LSDA, Verbesserungen zu erzielen, in denen LSDA die Näherung in nullter Ordnung darstellt. Hier werden zusätzlich entweder die Dichtematrix oder das Austauschkorrelationsloch für die Funktionalentwicklung herangezogen, wobei als erste Näherung Gradienten der Dichte in das Funktional mit eingeführt werden.<sup>127</sup> Allgemein spricht man von Generalised Gradient Approximation (GGA) Funktionalen, die:

- die kurzreichweitige Austauschdichte bzw. Dichtematrix<sup>128,129</sup>
- das asymptotische Verhalten des Austauschlochs<sup>130</sup>
- den sogenannten enhancement-Faktor<sup>131</sup> (also das Austauschloch für eine sich langsam verändernde Elektronendichte)

betrachten. Wieder sind diese Terme für das Korrelationsfunktional komplizierter. Die kurzreichweitige Austauschlochdichte kann gewonnen werden, indem das sphärisch gemittelte, spinabhängige Austauschloch ähnlich der kinetischen Energie des von-Weizsäcker Modells entwickelt wird:<sup>132,133</sup>

$\bar{\rho}_{x\sigma}(s) = \rho_\sigma + \frac{1}{6} \left[ \nabla^2 \rho_\sigma - 2\tau_\sigma + \frac{1}{2} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} \right] s^2 + \dots$ $\tau_\sigma = \sum_i  \nabla \Psi_i ^2 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3} + \frac{1}{3} \nabla^2 \rho_\sigma + \frac{1}{36} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} + \dots$	(71)
--	------

Der untere Term ist die kinetische Energiedichte, die, da wir lediglich an Gradienten und zweiten Ableitungen der Energie interessiert sind (und auch nicht an den Termen nullter Ordnung, die lediglich die Dichte beinhalten), in den oberen Teil der Gleichung (71) eingesetzt wird. Dies führt dann zu einer Taylor-Reihe, die in erster Ordnung das UEG wiedergibt:

$\bar{\rho}_{x\sigma}(s) = (1 + as^2 + bs^4 + \dots) \rho_{x\sigma}^{UEG}(s)$ $a = \frac{1}{5} k_F^2 + \frac{1}{6\rho_\sigma} \left( \nabla^2 \rho_\sigma - 2\tau_\sigma + \frac{1}{2} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} \right) \approx \frac{1}{18} \frac{\nabla^2 \rho_\sigma}{\rho_\sigma} + \frac{2}{27} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma}$	(72)
--	------

Der Quotient des Laplacian der Dichte und der Dichte kann durch partielle Integration umgewandelt werden, da das Funktional integriert wird, um die Austauschenergie zu erhalten ( $\gamma$  ist hier ein Parameter, der sich aus der Normalisierung ergibt):

$E_{x\sigma}(s) = C_0 \int \rho_\sigma^{4/3}(r) \left[ 1 + \gamma \left\{ \frac{1}{18} \frac{\nabla^2 \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{5/3}} + \frac{2}{27} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma^{8/3}} \right\} \right] dr$ $= C_0 \int \rho_\sigma^{4/3}(r) \left[ 1 + \gamma \frac{5}{54} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma^{8/3}} \right] dr = C_0 \int \rho_\sigma^{4/3}(r) \left[ 1 + \gamma \frac{5}{54} s_\sigma^2 \right] dr$ $\int \frac{\nabla^2 \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{1/3}} = \frac{1}{3} \int \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma^{4/3}} ; s_\sigma = \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{4/3}}$	(73)
--	------

In Gleichung (73) ist  $s_\sigma$  eine zentrale Größe, die bei gradientenkorrigierten Dichtefunktionalen immer wieder auftaucht. Ein ähnliches Resultat wie (73) ergibt, wenn die Hartree-Fock Dichtematrix mit Gradienten entwickelt wird, da die Hartree-Fock Austauschenergie als Produkt der Dichtematrizen (53) via Gleichung (67) formuliert und diese Dichtematrix wie in Gleichung (71) sphärisch gemittelt werden kann:

$\bar{\rho}_{1\sigma}(r, s) = A \frac{\rho_\sigma}{ks} + B \frac{\rho_\sigma}{k^3 s} \left( a \nabla^2 \rho_\sigma - \tau_\sigma + \frac{3}{5} k^2 \rho_\sigma \right) + \dots$ $E_{x\sigma} = -\pi \int \left[ A \frac{\rho_\sigma^2}{k^2} + B \frac{\rho_\sigma}{k^4} \left\{ a \nabla^2 \rho_\sigma - \tau_\sigma + \frac{3}{5} k^2 \rho_\sigma \right\} \right] dr ; k \propto \rho_\sigma^{1/3}$	(74)
---	------

Hier sind  $A$ ,  $B$ , und  $a$  Parameter, und selbst wenn Gleichung (74) Gleichung (73) auf den ersten Blick nicht ähnelt, wird der Laplacian der Dichte wie auch die kinetische Energie umgewandelt und ergibt wieder ähnliche Terme wie die in (73).

Für die dritte erwähnte Methode um gradientenkorrigierte Austauschfunktionale zu erhalten, gehen wir direkt vom UEG aus, wobei dieses schwach gestört wird. Diese Störung wird durch den

enhancement Faktor beschrieben, der wiederum von dem Gradienten der Dichte abhängig ist ( $D$  ist ein unbekannter Parameter):

$f_x \left( r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho_\sigma} \right]^{1/3}, s_{e'} = \frac{s_\sigma}{2[3\pi^2]^{1/3}} \right) = \frac{E_{x\sigma}(r_s, s_{e'})}{e_{x\sigma}^{UEG}(r_s)}$ $f_x(\rho_\sigma, s_{e'}) = 1 + \frac{10}{81} s_{e'}^2 + \frac{146}{2025} \frac{\nabla^2 \rho_\sigma}{2[3\pi^2]^{2/3} \rho_\sigma^{5/3}} - \frac{73}{405} s_{e'}^2 \frac{\nabla^2 \rho_\sigma}{4[3\pi^2]^{2/3} \rho_\sigma^{5/3}} + D s_{e'}^4$ $= 1 + \frac{531}{6075} s_{e'}^2 + D s_{e'}^4$	(75)
---	------

Wenn zusätzlich zum Austauschloch die asymptotischen Grenzfälle des Austauschloches wie auch der Spindichte<sup>134</sup> betrachtet werden, kommen wir zu Beckes Austauschfunktional von 1988 (mit  $\beta$  als Parameter),<sup>135</sup> welches heute in Kombination mit vielen anderen Korrelationsfunktionalen verwendet wird:

$\lim_{r \rightarrow \infty} \bar{\rho}_{x\sigma}(r, s) \rightarrow -\frac{1}{r}; \lim_{r \rightarrow \infty} \rho_x(r) \rightarrow e^{-a_0 r}$ $E_{x\sigma}^{B88} = C_0 \int \rho_\sigma^{4/3}(r) \left[ 1 + \beta \frac{s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1}(s_\sigma)} \right] dr$	(76)
---	------

Das PBE-Austauschfunktional geht von dem enhancement Faktor aus, hat aber eine sehr ähnliche Form (mit  $\kappa$  und  $\mu$  als Konstanten). Die Veröffentlichung ist die meistzitierte in der Physik, was die Bedeutung der Dichtefunktionaltheorie in den Naturwissenschaften verdeutlicht:<sup>136</sup>

$E_{x\sigma}^{PBE} = C_0 \int \rho_\sigma^{4/3}(r) f_x(\rho_\sigma, s_{e'}) dr = C_0 \int \rho_\sigma^{4/3}(r) \left[ 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa} s_\sigma^2} \right] dr$	(77)
---	------

Es gibt jedoch mehrere Funktionale, die die exakten Bedingungen erfüllen, vor allem, da ausschließlich die Regionen für  $r_s < 10$  und  $s_\sigma < 3$  wichtig sind.<sup>137,138</sup> So gibt unter anderem das RPBE Funktional sehr ähnliche Werte für den enhancement Faktor wie PBE in diesen wichtigen Regionen und ist damit formal auch exakt:<sup>139</sup>

$E_{x\sigma}^{RPBE} = C_0 \int \rho_\sigma^{4/3}(r) f_x(\rho_\sigma, s_{e'}) dr = C_0 \int \rho_\sigma^{4/3}(r) \left[ 1 + \kappa \left( 1 - e^{-\frac{\mu}{\kappa} s_\sigma^2} \right) \right] dr$ $\lim_{s \rightarrow 0} f_x(\rho_\sigma, s_{e'}) = 1 + \mu s_\sigma^2$	(78)
--	------

Gradientenkorierte Korrelationsfunktionale sind, wie bereits erwähnt, schwieriger zu konstruieren, da auch weniger Eigenschaften über sie bekannt sind. Dennoch gibt es ein paar Anhaltspunkte, wie:

- Das Korrelationsloch wird aus der Hartree-Fock Dichtematrix zweiter Ordnung in DFT umgewandelt (LYP).<sup>140-142</sup> In diesem Fall entsteht das Problem, dass keine Spin-gleiche Korrelation erhalten, diese somit völlig vernachlässigt wird. Auch der Grenzfall des UEG für die nullte Ordnung wird nicht erreicht.<sup>143</sup>
- Das Korrelationsloch aus der Differenz des Austauschlochs vom Austauschkorrelationsloch.<sup>144</sup>
- Die Gradientenexpansion für das Korrelationsloch einer langsam variierenden Dichte des UEG. Dies entspricht P86 und dem PBE Korrelationsfunktional.<sup>145-149</sup>

Letztlich können wir uns fragen, vor allem aufgrund der wenig bekannten Grenzfälle, in denen der Austausch von der Korrelation separierbar ist, wie gut die einzelnen Funktionale für praktische Anwendungen sind. Es ist einfach, ein Funktional lediglich für ein paar atomare Parameter zu entwickeln, wobei für ein Molekül, gerade aufgrund der Fehlerkompensation zwischen Austausch und (statischer und dynamischer, die in der Dichtefunktionaltheorie schwierig definierbar ist) Korrelation - alles anders aussehen kann. Als Beispiel kann das BLYP-Funktional angeführt werden, in dem das B88 Austauschfunktional aus Gleichung (76) mit dem LYP-Funktional kombiniert wird. LYP vernachlässigt, wie zuvor erwähnt, die Spin-gleiche Korrelation, was eine grobe Näherung ist. Dennoch ist das Funktional aufgrund von Fehlerkompensation eines der am meisten verwendeten GGA-Funktionale bislang. Es gibt somit kein „exaktes“ GGA-Funktional, sondern nur eines, das bestimmte Grenzfälle zufriedenstellend beschreibt.

Nun könnte man davon ausgehen, dass ein völlig empirisches Funktional, in dem alle Parameter gefittet werden, gute Ergebnisse erzielt - beispielsweise ein Funktional, das immer höhere Ableitungen von  $s_{\sigma}^2$  beinhaltet.<sup>150-152</sup> Dies ist jedoch nicht der Fall. Überlegungen von Becke folgend, der bereits 1986 ein Funktional aufgrund von semiempirischen Überlegungen und des Langreth-Mehl Funktionals<sup>127</sup> (das wiederum auf dem Austauschloch für eine sich langsam verändernde Elektronendichte basiert),<sup>153</sup> eine Taylor-Reihe aufstellte,<sup>154</sup> stellte er 1997 das B97 Funktional vor,<sup>155</sup> das heutzutage wohl die meistbenutzte- und am häufigsten neuparametrisierte Funktionalform darstellt. Unter anderem fand Handy heraus, dass dieses Funktional bessere molekulare Eigenschaften als jedes andere GGA-Funktional besitzt, wenn man von dem B97-Funktional den Hartree-Fock Austausch (hierzu weiter unten Kommentare) entfernt, woraus das sehr bekannte HCTH-Funktional<sup>156</sup> resultiert, an dessen Parametrisierungen der Autor in seiner Doktorarbeit gearbeitet hat.<sup>D1,D2,D3</sup> Hier wurde, und das ist auch die Verbindung zur dieser Habilitationsschrift, speziell auf schwache Wechselwirkungen eingegangen, die ein solches Funktional möglichst gut beschreiben sollte, was vor allem in Bezug auf CPMD-Simulationen im flüssigen Wasser wichtig ist.

D1,D4

Die Funktionalform sieht wie folgt aus:

$  \begin{aligned}  E_{xc}^{HCTH}(\rho_{\sigma}, s_{\sigma}) = & \sum_{\sigma} \int e_{x\sigma}^{UEG}(\rho_{\sigma}) \left( 1 + \sum_{i=0}^4 C_{3i+1} \left[ \frac{\gamma_1 s_{\sigma}^2}{1 + \gamma_1 s_{\sigma}^2} \right]^i \right) dr \\  & + \sum_{\sigma} \int e_{c\sigma\sigma}^{UEG}(\rho_{\sigma}) \left( 1 + \sum_{i=0}^4 C_{3i+2} \left[ \frac{\gamma_2 s_{\sigma}^2}{1 + \gamma_2 s_{\sigma}^2} \right]^i \right) dr \\  & + \int e_{c\alpha\beta}^{UEG}(\rho_{\sigma}) \left( 1 + \sum_{i=0}^4 C_{3i+3} \left[ \frac{\gamma_3 s_{gem}^2}{1 + \gamma_3 s_{gem}^2} \right]^i \right) dr ; s_{gem}^2 = \frac{s_{\alpha}^2 + s_{\beta}^2}{2}  \end{aligned}  $	(79)
---	------

Die 15 linearen Parameter  $c$  wurden an bestimmten Trainingsätzen optimiert, wobei die nicht-linearen Parameter  $\gamma$  konstant gehalten wurden (sie sind die Original-Parameter, die Becke mittels atomarer Energien bestimmt hat, mit  $\gamma_1=0.004$  ,  $\gamma_2=0.02$  ,  $\gamma_3=0.006$  ). Die Parameter, die so erhalten wurden, sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

**Tabelle 2.3: Die Funktionalkoeffizienten verschiedener Parametrisierungen des HCTH Funktionals.**

Functional	HCTH/93	HCTH/120	HCTH/147	HCTH/407	Functional	HCTH/93	HCTH/120	HCTH/147	HCTH/407
$C_1=C_{\chi\sigma,0}$	1.0932	1.09163	1.09025	1.08184	$C_{10}=C_{\chi\sigma,3}$	-6.785	-4.10746	-5.8676	-2.62901
$C_2=C_{c\sigma\sigma,0}$	0.2226	0.489508	0.56258	1.18777	$C_{11}=C_{c\sigma\sigma,3}$	-.8024	-1.99247	1.0575	-9.17923
$C_3=C_{c\alpha\beta,0}$	0.7300	0.51473	0.54235	0.589076	$C_{12}=C_{c\alpha\beta,3}$	8.0856	23.1098	35.033	42.5721
$C_4=C_{\chi\sigma,1}$	-0.7441	-0.74215	-0.7992	-0.518339	$C_{13}=C_{\chi\sigma,4}$	4.4494	1.17173	3.0454	2.28855
$C_5=C_{c\sigma\sigma,1}$	-3.386	-0.260699	-0.0171	-2.40292	$C_{14}=C_{c\sigma\sigma,4}$	1.5540	2.48531	0.8854	6.24798
$C_6=C_{c\alpha\beta,1}$	3.3353	6.92982	7.0146	4.42374	$C_{15}=C_{c\alpha\beta,4}$	-4.479	-11.3234	-20.428	-42.0052
$C_7=C_{\chi\sigma,2}$	5.5992	5.07833	5.5721	3.42562					
$C_8=C_{c\sigma\sigma,2}$	-1.252	0.432917	-1.3064	5.61741					
$C_9=C_{c\alpha\beta,2}$	-11.54	-24.7073	-28.382	-19.2218					

In der Doktorarbeit wurde unter anderem deutlich, dass, auch wenn sich die Funktionalkoeffizienten der verschiedenen Parametrisierungen wenig unterscheiden, die Funktionale vor allem in Bezug auf schwache Wechselwirkungen (hier: Wasserstoffbrückenbindungen, in denen die Elektrostatik und die kurzreichweitige Korrelation dominant ist) unterschiedliche Ergebnisse erzielen können. Die schwachen Wechselwirkungen sind somit als kleine Störung aufzufassen. In Gleichung (79) wird die Gradientenentwicklung des Korrelationsfunktionals durch die einfache Taylor-Reihenentwicklung des Austauschfunktionals ersetzt; das ist höchstwahrscheinlich der Grund, warum HCTH für den metallischen Festkörper keine guten Ergebnisse erzielt.

### 2.5.3 meta-GGA Funktionale

In den Gleichungen (71), (72), (73) und (74) ist die kinetische Energiedichte  $\tau_\sigma$  vorhanden, die näherungsweise durch ein gradientenkorrigiertes Funktional ersetzt wurde. Doch Gleichung (64) und der Versuch, ein gradientenkorrigiertes Funktional für die kinetische Energie zu erhalten, machten klar, dass es sich um eine unzureichende Näherung für Moleküle handelt. Aus diesem Grund wurden die Kohn-Sham-Gleichungen entwickelt. Deshalb stellt sich die Frage, ob es nicht sinnvoll ist, die exakte kinetische Energiedichte in die Funktionale mit einzuführen.

Da die Funktionale damit jedoch indirekt eine Orbitalabhängigkeit erhalten, sind sie infolgedessen keine „reinen“ Dichtefunktionale mehr und das Austauschkorrelationspotential ist nicht mehr genau definiert. Auf der anderen Seite sind wir so in der Lage, ein wenig nicht-Lokalität (um von dem Austauschkorrelationsloch zu sprechen) in das Funktional einzufügen. Diese nicht-Lokalität ist wichtig: Da die meisten Austausch-Korrelationslöcher weder völlig lokal (wie im Fall des  $H_2$ -Moleküls) noch nicht-lokal (wie im Fall des  $H_2^+$ -Moleküls) sind, erzielt eine Mischung von Lokalität und nicht-Lokalität die besten Ergebnisse, wobei das Austausch-Korrelationsloch hauptsächlich lokal sein sollte.

Die Einführung der exakten kinetischen Energiedichte ist somit ein Schritt in Richtung Hybridfunktionale, mit denen wir uns im folgenden Kapitel beschäftigen. Dennoch lassen sich die meta-GGA Funktionale (die  $\tau$  beinhalten) relativ einfach berechnen, da die Matrixelemente der Fockmatrix über die Basisfunktionen  $\chi_r$  und  $\chi_s$  (Vergleiche mit dem Austauschkorrelationspotential von Gleichung (65)) zugänglich sind:<sup>157</sup>

$$F_{rs} = \int \left[ \left( \frac{\delta F_{xc}}{\delta \rho} \right) \chi_r \chi_s + \left( \frac{\delta F_{xc}}{\delta \nabla \rho} \right) \nabla (\chi_r \chi_s) + \left( 2 \frac{\delta F_{xc}}{\delta \tau} \right) \nabla \chi_r \nabla \chi_s \right] dr \quad (80)$$

Auch hier leistete Becke Pionierarbeit, da das Becke-Roussel-Austauschfunktional<sup>158</sup> eines der ersten meta-GGA Funktionale ist. Zwar steht dieses Funktional in letzter Zeit wieder etwas stärker im Fokus,<sup>159-165</sup> aber die Genauigkeit des Funktional ist möglicherweise nicht einmal so hoch wie die des B88-Austauschfunktional.<sup>166</sup> Weiterhin kann mit der kinetischen Energiedichte der Selbstwechselwirkungsfehler des Korrelationsfunktional für Einelektronensysteme durch Gleichung (64) eliminiert werden.<sup>167</sup>

Interessanterweise wurde für eines der ersten, häufig verwendeten meta-GGA Funktionale (VSXC)<sup>168</sup> festgestellt, dass der Austauschanteil die Hartree-Fock Energie von Molekülen besser als jedes andere Austauschfunktional beschreibt.<sup>169</sup> Dies ist insofern überraschend, als wir vorher diskutiert haben, dass das Austauschfunktional die Hartree-Fock Energie von Molekülen aufgrund des nicht-lokalen Austauschlochs gar nicht beschreiben können sollte. Dies war ein erster Hinweis darauf, dass die durch die kinetische Energiedichte eingeführten Eigenschaften ähnlich denen sein könnten, die mit Hybridfunktionalen direkt zu erzielen sind. Für das PKZB Funktional<sup>170</sup> und TPSS,<sup>171</sup> das heutzutage häufig Anwendung findet, wird der  $s\sigma^2$  Term des PBE-Austauschfunktional in Gleichung (77) durch die Terme bis zur vierten Ordnung ersetzt, welche die kinetische Energiedichte beinhalten (mit  $\alpha$ ,  $\kappa$ , und  $\mu$  als Konstanten) :

$E_{x\sigma}^{TPSS} = C_0 \int \rho_{\sigma}^{4/3}(r) \left[ 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa} \left\{ \alpha_1 s_{\sigma}^2 + \alpha_1 s_{\sigma}^4 + \alpha_3 \frac{\tau_{\sigma}}{\rho_{\sigma}^{5/3}} + \alpha_4 \frac{\tau_{\sigma}}{\rho_{\sigma}^{5/3}} s_{\sigma}^2 \right\}} \right] dr$	(81)
---	------

Eine andere Möglichkeit, die kinetische Energiedichte einzubinden, wurde vom Autor für die Weiterentwicklung des HCTH-Funktional zu  $\tau$ -HCTH vorgeschlagen.<sup>D5</sup> Es stellt sich die Frage, wie ein nicht-lokales Austauschloch durch einen zusätzlichen Austauschterm simuliert werden kann. Hier gehen wir ursprünglich von dem Quotienten zwischen der kinetischen Energiedichte des UEG und der exakten kinetischen Energiedichte aus (erster Schritt (I)), wobei es sich um eine dimensionslose Variable handelt), die erst in eine Variable zwischen -1 und 1 (zweiter Schritt (II)) und dann wieder in eine Funktionalform umgewandelt wird (dritter Schritt (III)),<sup>172</sup> die für den Exponentialteil des Moleküls mit unendlichem Abstand  $r$  einen möglichst monotonen Abfall verursacht:

$G_{\sigma} = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_{\sigma}^{5/3} \tau_{\sigma} \quad (I)$ $\omega_{\sigma} = \frac{G_{\sigma} - 1}{G_{\sigma} + 1} \quad (II)$ $f_{x\sigma}^{n-l}(\omega_{\sigma}) = \omega_{\sigma} - 2\omega_{\sigma}^3 + \omega_{\sigma}^5 \quad (III)$	(82)
--	------

Dieser Term dient dann zur weiteren Entwicklung des Funktionalterms, indem wir etwas nicht-Lokalität simulieren wollen. Das HCTH-Funktional in Gleichung (79) wird zu:

$ \begin{aligned} E_{xc}^{\tau-HCTH}(\rho_\sigma, s_\sigma) &= \sum_\sigma \int e_{x\sigma}^{UEG}(\rho_\sigma) \left( 1 + \sum_{i=0}^3 c_{4i+1} \left[ \frac{\gamma_1 s_\sigma^2}{1 + \gamma_1 s_\sigma^2} \right]^i \right) dr \\ &+ \sum_\sigma \int e_{x\sigma}^{UEG}(\rho_\sigma) f_{x\sigma}^{n-l}(\omega_\sigma) \left( 1 + \sum_{i=0}^3 c_{4i+2} \left[ \frac{\gamma_1 s_\sigma^2}{1 + \gamma_1 s_\sigma^2} \right]^i \right) dr \\ &+ \sum_\sigma \int e_{c\sigma\sigma}^{UEG}(\rho_\sigma) \left( 1 + \sum_{i=0}^3 c_{4i+3} \left[ \frac{\gamma_2 s_\sigma^2}{1 + \gamma_2 s_\sigma^2} \right]^i \right) dr \\ &+ \int e_{ca\beta}^{UEG}(\rho_\sigma) \left( 1 + \sum_{i=0}^3 c_{4i+4} \left[ \frac{\gamma_3 s_{gem}^2}{1 + \gamma_3 s_{gem}^2} \right]^i \right) dr ; s_{gem}^2 = \frac{s_\alpha^2 + s_\beta^2}{2} \end{aligned} $	(83)
--	------

Hier bricht die Taylor-Entwicklung nicht im vierten, sondern im dritten Glied ab, was uns zu 16 linearen, zu optimierenden Parametern führt (im Vergleich zu den 15 für das HCTH Funktional).

### 2.5.4 Hybridfunktionale

Wenn die Kohn-Sham-Gleichungen (65) genauer betrachtet werden und mit Hartree-Fock und exakten Lösungsansätzen wie den post-Hartree-Fock Methoden der Schrödinger-Gleichung verglichen wird, fällt auf, dass angenommen wurde, das System exakt mit einem Eindeterminantenansatz und einer relativ einfachen Wellenfunktion lösen zu können. Obwohl optimierte Kohn-Sham Orbitale mit hoher Wahrscheinlichkeit besser als Hartree-Fock Orbitale sind, kann die kinetische Energie, die mit der Kohn-Sham Methode erhalten wurde, nicht der exakten kinetischen Energie aus Gleichung (51) entsprechen. Bei der Hartree-Fock Methode haben wir angenommen, dass die Wellenfunktion als einfaches antisymmetrisches Produkt von Einelektronenorbitalen darstellbar ist und führen dies auch für die kinetische Energie in Kohn-Sham-DFT durch. Die kinetische Energie stammt von dem sogenannten nicht-interagierenden System und ist ungleich der kinetischen Energie der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung. Die Differenz dieser beiden kinetischen Energien wird daher in die Austausch-Korrelations-Energie mit einbezogen:

$V_{ee} = J + E_{xc}^{exakt}$	(84)
$E_{xc} = V_{ee} + T_{exakt} - T_S - J$	

Wenn mit der Wellenfunktion bzw. der Elektronendichte die kinetische Energie  $T_S$  alleine minimiert wird, resultiert dabei immer eine größere kinetische Energie, als wenn die Summe aus der kinetischen *und* der Elektron-Elektron-Abstoßungsenergie  $T_{exakt} + E_{ee}$  minimiert wird. Dies bedeutet wiederum, dass die exakte kinetische Energie kleiner als die nicht-interagierende kinetische Energie ist, und  $T_S - T_{exakt} \geq 0$  (die kinetische Energie ist positiv). Die Austausch-Korrelationsenergie eines interagierenden Systems wird somit kleiner sein als die Austausch-Korrelationsenergie eines nicht-interagierenden Systems. Durch die sogenannte adiabatische Näherung der Dichtefunktionaltheorie<sup>173-176</sup> wird also die Austausch-Korrelationsenergie vermindert, wenn wir ein Funktional annehmen, das  $T_{exakt} + E_{ee}$  zusammen mit dem Kopplungsparameter  $\lambda$  minimiert:<sup>177,178</sup>

$F_\lambda(\rho(r)) = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi   \hat{T}_{exakt} + \lambda \hat{V}_{ee}   \Psi \rangle = \langle \Psi_\rho^\lambda   \hat{T}_{exakt} + \lambda \hat{V}_{ee}   \Psi_\rho^\lambda \rangle = \langle \Psi_\rho^{\lambda=0}   \hat{T}_S   \Psi_\rho^{\lambda=0} \rangle$	(85)
---	------

Die Austausch-Korrelationsenergie und deren Ableitung nach dem Kopplungsparameter ergeben dann, wenn wir das Hellmann-Feynman Theorem und Gleichung (85) verwenden:<sup>179,180</sup>



$F_0(\rho(r)) = T_s(\rho(r)); F_1(\rho(r)) = T_{\text{exakt}}(\rho(r)) + V_{ee}(\rho(r))$ $E_{xc}(\rho(r)) = F_1(\rho(r)) - F_0(\rho(r)) - J(\rho(r)) = \int_0^1 d\lambda \frac{\delta F_\lambda(\rho(r))}{\delta \lambda} - J(\rho(r))$ $\frac{\delta E_\lambda}{\delta \lambda} = \langle \Psi_\rho^\lambda   \frac{\delta \hat{H}}{\delta \lambda}   \Psi_\rho^\lambda \rangle = \langle \Psi_\rho^\lambda   \hat{E}_{ee} + \frac{\delta}{\delta \lambda} \sum_{i=1}^{bes.} v_\lambda(r_i)   \Psi_\rho^\lambda \rangle = \langle \Psi_\rho^\lambda   \hat{V}_{ee}   \Psi_\rho^\lambda \rangle + \int \rho(r) \frac{\delta}{\delta \lambda} v_\lambda(r) dr$ $\frac{\delta F_\lambda(\rho)}{\delta \lambda} = \langle \Psi_\rho^\lambda   \hat{V}_{ee}   \Psi_\rho^\lambda \rangle$	(86)
---	------

Dies wiederum bedeutet, dass die Ableitung des Funktionals unabhängig von der kinetischen Energie ist, und wir im nicht-interagierenden Fall die Hartree-Fock Energie erhalten.

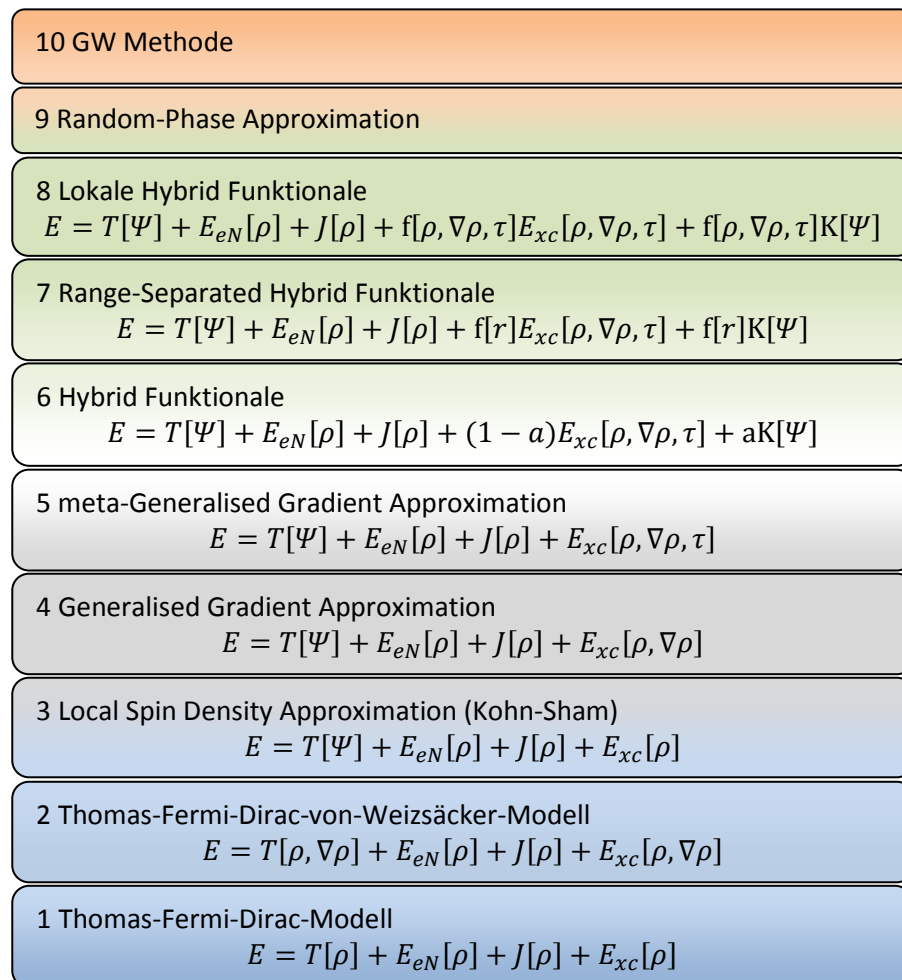
Neben dieser adiabatischen Näherung gibt es weitere Gründe, den Hartree-Fock Austausch zu den Dichtefunktionalen zu addieren: Wir haben bislang ausführlich diskutiert, dass das Austausch-Korrelationsloch zu einem guten Teil lokale, aber auch nicht-lokale Elemente haben sollte. LSDA und die meisten GGA-Funktionale haben zu große Dissoziationsenergien, geben zu lange Bindungslängen und zu niedrige Frequenzen. Hartree-Fock auf der anderen Seite macht genau das Gegenteil- es gibt zu kleine Dissoziationsenergien, gibt zu kurze Bindungslängen und zu hohe Frequenzen. Daher wurde Anfang der 90er Jahre von Becke vorgeschlagen, exakten Austausch mit dem Austausch von Funktionalen zu mischen, was im Becke Half-and-Half Funktional (mit 50% Hartree-Fock Austausch) resultierte.<sup>181</sup> Da dieses Funktional aber kaum eine Verbesserung gegenüber den GGA-Funktionalen darstellt und es außerdem schwierig ist, die Kohn-Sham-Gleichungen zu konvergieren, wurde ein Funktional mit 20% exaktem Austausch vorgeschlagen: B3PW91.<sup>182</sup> Dieses Funktional hat weitaus geringere Fehler als ein GGA; viele Hybridfunktionale haben einen Hartree-Fock Anteil von 1:4-1:5. Das PW91 Austauschfunktional wurde später durch LYP ersetzt,<sup>183</sup> woraus das berühmte B3LYP-Funktional resultierte, dessen Parameter danach semiempirisch an einen bestimmten Satz experimenteller Atomisierungsenergien<sup>57</sup> angepasst wurden.<sup>184</sup> Das ursprüngliche B3PW91-Paper ist die meistzitierte Veröffentlichung der Chemie, wenn nicht der gesamten Naturwissenschaften überhaupt. Die Kohn-Sham-Energie (70) des B3LYP-Funktional setzt sich aus einigen zueinander addierten Termen und semiempirischen Parametern zusammen:

$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_x E_x^{B88} + a_c E_x^{LSDA} + a_c E_x^{LYP}$	(87)
---	------

Die Parameter sind  $a_0=0.2$   $a_x=0.72$   $a_c=0.81$ ; daher haben wir 20% exakten Austausch. Das gleiche gilt für das B97 Funktional von Becke, in dem lediglich ein Parameter für das Austauschfunktional mit  $a_0=0.1943$  optimiert wurde. Diese Liste lässt sich nahezu beliebig weiterführen: B97-1, eine Reparametrisierung des B97 Funktional, hat 21% Austausch,  $\tau$ -HCTH 15%, TPSShybrid 10% (der relativ niedrige Koeffizient basiert darauf, dass auch die Energie von Festkörpern mit in die Betrachtung einbezogen wurden), das Hybridfunktional PBE0 25%<sup>185</sup>, und B98 ein Funktional, in dem die kinetische Energiedichte in das Korrelationsfunktional einbezogen wurde, hat 19.85% Hartree-Fock Austausch.<sup>186</sup> Auch Funktionale, in denen der Austausch distanzabhängig ist, wie CAM-B3LYP<sup>187</sup> oder HSE,<sup>188-191</sup> besitzen in Kernnähe 20% bzw. 25% Hartree-Fock Austausch. Das steht im Gegensatz zu Funktionalen, die entweder NMR-shifts berechnen sollen (5% Hartree-Fock Austausch),<sup>192</sup> oder denen, die einen geringeren Selbstwechselwirkungsfehler besitzen oder Übergangszustände berechnen sollen (40-50% Hartree-Fock Austausch).<sup>193</sup>

### 2.5.5 Allgemeine Betrachtungen

Wir haben eine Vielzahl von Funktionalen betrachtet, die in dieser Arbeit eine Rolle spielen; es gibt viele weitere Entwicklungen, auf die hier nur am Rande eingegangen werden soll, da diese weder in diese Arbeit einfließen noch Anwendung fanden. Die verschiedenen Terme, die nach und nach in unsere Betrachtungen von Kapitel 2.4.1 bis 2.4.4 erwähnt wurden, stellen eine gewisse Hierarchie innerhalb der Dichtefunktionaltheorie dar, die in Abbildung 2.3 wiedergegeben ist. Sie ist eine Abwandlung der "Jakobs Leiter", die von Perdew vorgeschlagen wurde (und nur Stufen 3,4,5,6 und 9 beinhaltet).<sup>194</sup> An unterster Stelle steht das Thomas Fermi-Modell und an oberster Stelle stehen RPA und die GW-Methode. Von unten nach oben wird einerseits immer mehr Computer-Zeit benötigt, während andererseits die Genauigkeit besser wird oder zumindest besser werden sollte- analog zur Abbildung 2.2 von links nach rechts. Auf die Stufen 7,8,<sup>195-202</sup> 9 und 10 soll hier nur kurz am Rande eingegangen werden, da die Genauigkeit dieser Stufen (vielleicht abgesehen von Stufe 7) bis zum heutigen Datum die der Hybrid-Funktionalen nicht signifikant übersteigt. Dies wird sich in Zukunft vermutlich ändern, aber da im Zuge der Habilitation nur an Stufe 4 und 6 mit Erfolg gearbeitet wurde, sind die darauffolgenden Stufen für den theoretischen Hintergrund von geringerer Bedeutung.



**Abbildung 2.3: Jakobs Leiter in der Dichtefunktionaltheorie. Sowohl die Genauigkeit als auch die Rechenzeit nimmt von unten nach oben zu.**

Für schwache Wechselwirkungen sollte eines jedoch bedacht werden: DFT (bis einschließlich der lokalen Hybridfunktionale) ist nicht in der Lage, langreichweitige van-der-Waals Wechselwirkungen zu beschreiben. Das hat seinen Grund darin, dass wir es mit einer intrinsischen Dichte-Dichte Wechselwirkung zu tun haben, die selbst moderne Dichtefunktionale nicht grundsätzlich erfassen können, da sie lediglich über die Gesamtdichte integrieren.

Daher kann oftmals ein einfacher  $C_d/r^6$  – Term zu dem Dichtefunktional addiert werden, was relativ bereits lange bekannt ist und schon bereits in der Masterarbeit des Autors Mitte der 90er Jahre behandelt wurde.<sup>D0,203-207</sup> Es gibt zahlreiche Parametrisierungen und Weiterentwicklungen dieser semiempirischen Terme, wovon in dieser Arbeit D2,<sup>207</sup> D2\*<sup>208</sup> und D3<sup>209</sup> verwendet wurden. Da diese Terme jedoch mehr Kraftfeldern ähneln und weniger direkt mit Dichtefunktionaltheorie, werden sie in Kapitel 2.5 behandelt.

Im letztem Teil dieses Kapitels wird das Austauschkorrelationspotenzial behandelt. Da nur dieses (und nicht das Funktional!) für die Berechnung der Kohn-Sham Orbitale in Gleichung (65) benötigt wird und die Ableitung des Funktionals nach der Dichte darstellt, ist es möglich, ein Austauschkorrelationspotenzial ohne ein dazugehöriges Dichtefunktional zu entwickeln.<sup>210-213</sup> Das betont die Bedeutung des Potenzials, wobei es zahlreiche Eigenschaften gibt, die auch dieses Potenzial erfüllen muss. Eine davon ist das asymptotische Verhalten wenn  $r$  gegen unendlich geht. Wenn ein Elektron  $N$  unendlich weit vom System entfernt ist, erhalten wir für das Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) und den Hamilton-Operator, wenn wir die Antisymmetrie vernachlässigen:

$\Psi = \Psi_{N-1}\phi_N$ $\hat{H} = \hat{H}_{N-1} - \frac{1}{2}\nabla_N^2$	(88)
---	------

Hier bleibt lediglich der Term der kinetischen Energie des einen Elektrons übrig, alle anderen Terme des Hamilton-Operators gehen gegen null. Wenn wir beide Terme in die Schrödinger-Gleichung einsetzen (dort heben sich mehrere Terme auf bzw. sind null), können wir das asymptotische Limit bestimmen, indem wir eine einfache Differenzialgleichung lösen:<sup>214</sup>

$\left(\hat{H}_{N-1} - \frac{1}{2}\nabla_N^2\right)(\Psi_{N-1}\phi_N) = E_N(\Psi_{N-1}\phi_N) \Leftrightarrow E_{N-1}\phi_N - \frac{1}{2}\nabla_N^2\phi_N = E_N\phi_N$ $\lim_{r \rightarrow \infty} \phi_N \sim e^{-\sqrt{2}Ir} ; I = E_N - E_{N-1}$ $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) \sim e^{-2\sqrt{2}Ir}$	(89)
--	------

Die Kohn-Sham-Gleichungen sind für das HOMO zu lösen und in Gleichung (89) einzusetzen. Da dies mit einem Elektron geschieht, wird schließlich das asymptotische Limit mit einem  $r_{12}$ -Term erhalten:

$\lim_{r \rightarrow \infty} \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eN}(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) \right] \phi_{HOMO}(r) = \epsilon_{HOMO}\phi_{HOMO}(r)$ $-I + 0 + 0 + v_{xc}(\infty) = \epsilon_{HOMO}$ $\lim_{r \rightarrow \infty} v_{xc}(r) = \epsilon_{HOMO} + I - \frac{1}{r}$	(90)
---	------

Das Problem mit Gleichung (90) ist, dass ein „normales“ Austauschkorrelationsfunktional der Leiterstufen 3-6 dies nicht erfüllen kann. Alle Funktionale, und damit ihre Potenziale, skalieren mit der Dichte und fallen somit exponentiell ab, wie in Gleichung (76) beschrieben. Nur ein Funktional,

das 100% Austausch im asymptotischen Fall von unendlichem  $r$  besitzt, ist in der Lage, das richtige asymptotische Limit zu beschreiben. In erster Näherung wurde das Potenzial ab einem bestimmten Abstand zur Kernnähe einfach durch  $1/r$  ersetzt, weil das für viele Eigenschaften wichtig ist.<sup>215,216</sup> Dies hat den Nachteil, dass das Austauschkorrelationspotenzial nicht mehr die minimale Energie durch die Kohn-Sham-Gleichungen gibt, auch wenn die Energiedifferenz sehr klein ist. Besagte Unzulänglichkeit war dann einer der Ausgangspunkte für die Entwicklung der sogenannten "range-separated" Hybridfunktionale.

Es gibt jedoch einen Weg, nahezu exakte Austauschkorrelationspotenziale zu erhalten. Auch wenn die vorher erwähnten OEP-Methoden dazu auch in der Lage sind, diskutieren wir hier eine Methode, die von Zhao, Morrison und Parr vorgeschlagen wurde.<sup>217</sup> Hier gehen wir von der Elektronendichte aus. Für alle post-Hartree-Fock Methoden, für die ein Gradient der Energie ausgerechnet werden kann, ist es möglich, eine "exakte" Dichte zu bestimmen. Hier werden die Kohn-Sham Orbitale erhalten, indem die nicht-interagierende kinetische Energie unter der Randbedingung minimiert wird, dass die Kohn-Sham Dichte mit einer "exakten" Dichte übereinstimmt und die Orbitale orthonormal zueinander sind:

$\int \phi_i(r)\phi_j(r)dr = \delta_{ij}$ $\iint \frac{[\rho(r_1) - \rho_{\text{exakt}}(r_1)][\rho(r_2) - \rho_{\text{exakt}}(r_2)]}{r_{12}} dr_1 dr_2 = 0$	(91)
---	------

Dies wiederum bedeutet, dass die Coulomb-Energie in die Kohn-Sham-Gleichungen einbezogen, und das exakte Austauschkorrelationspotenzial erhalten wird:

$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eN}(r) + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \int \frac{\rho_{\text{exakt}}(r_2)}{r_{12}} dr_2 + \lambda \int \frac{[\rho(r_2) - \rho_{\text{exakt}}(r_2)]}{r_{12}} dr_2 \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$ $v_{xc}(r) = \left(1 - \frac{1}{N}\right) \int \frac{\rho_{\text{exakt}}(r_2)}{r_{12}} dr_2 + \lambda \int \frac{[\rho(r_2) - \rho_{\text{exakt}}(r_2)]}{r_{12}} dr_2$	(92)
---	------

Wenn die ZMP-Gleichungen (92) gelöst werden, müsste der Lagrange-Multiplikator  $\lambda$  unendlich groß sein, wobei es normalerweise ausreicht, diesen gegen eine große Zahl gehen zu lassen, da die Kohn-Sham-Dichte mit der exakten Dichte gut genug übereinstimmt.<sup>150</sup> Die ermittelten exakten Austauschkorrelationspotenziale können herangezogen werden, um Dichtefunktionale zu entwickeln, die an die exakten Potenziale angeglichen werden.<sup>218</sup>

Allein in diesem Abschnitt wird deutlich, wie divers die Dichtefunktionaltheorie mittlerweile geworden ist, so dass eine Übersicht (in Tabelle 2.4) darüber nicht mehr so einfach möglich ist. Zur der Zeit, als der Autor seine Doktorarbeit verfasst hat, war es noch möglich, alle Entwicklungen kurz zusammenzufassen, dies scheint heute nicht mehr über den sechsten Schritt der Leiter hinaus möglich zu sein.

**Tabelle 2.4: Ein Teil der verschiedenen, in dieser Arbeit verwendeten Funktionale.**

Funktionalklasse	Stufe	Funktionalname	Funktionalterm	Literaturstelle	Gleichung
Thomas-Fermi	1	Dirac	Austausch	92	61
Thomas-Fermi	1	Thomas-Fermi	Kinetische Energie	90	60
Von Weizsäcker	2	von-Weizsäcker	Kinetische Energie	102	64
LSDA	3	LSDA	Austausch	92	61
LSDA	3	VWN	Korrelation	99	62
LSDA	3	PW91-L	Korrelation	100	
GGA	4	B88X	Austausch	135	76
GGA	4	PW91X	Austausch	148	
GGA	4	PBEX	Austausch	136	77
GGA	4	RPBEX	Austausch	139	78
GGA	4	P86	Korrelation	146	
GGA	4	PW91C	Korrelation	149	
GGA	4	LYP	Korrelation	140	
GGA	4	HCTH	Austauschkorrelation	156	79
meta-GGA	5	VSXC	Austauschkorrelation	168	
meta-GGA	5	PKZB	Austauschkorrelation	170	81
meta-GGA	5	TPSS	Austauschkorrelation	171	81
meta-GGA	5	$\tau$ -HCTH	Austauschkorrelation	D5	83
Hybridfunktional	6	BHandHLYP	Austauschkorrelation	181	
Hybridfunktional	6	B3LYP	Austauschkorrelation	182,183	
Hybridfunktional	6	B97	Austauschkorrelation	155	79
Hybridfunktional	6	PBE0	Austauschkorrelation	185	
Hybridfunktional	6	B98	Austauschkorrelation	186	
Hybridfunktional	6	$\tau$ -HCTH hybrid	Austauschkorrelation	D5	
Range-separated	7	CAM-B3LYP	Austauschkorrelation	187	
Range-separated	7	HSE	Austauschkorrelation	188	

## 2.6 Kraftfelder

Hier sollen nur sehr einfache Kraftfelder behandelt werden, die im Zuge der Habilitationsschrift entwickelt wurden, folglich bleibt die Behandlung dieses Themas, das sehr komplex werden kann, relativ rudimentär. Allgemein gehen wir von augmentierten, atomzentrierten Kraftfeldern aus, die lediglich einen Induktions- und einen Dispersionsanteil besitzen. Diese verschiedenen Energiebeiträge werden dann aufsummiert. Das ist notwendig, da die entwickelten Kraftfelder in einem CPMD (Car-Parinello Molekulardynamik)/MD (Molekulardynamik), ähnlich einem QM/MM-Verfahren (siehe Kapitel 3.1.4), zur Simulation verwendet werden sollen und somit beispielsweise winkelabhängige Terme mit einem sehr hohen rechenintensiven Aufwand verbunden sind. Kraftfelder unterscheiden sich von den sogenannten semiempirischen Methoden darin, dass sie keinerlei Orbitale verwenden, sondern lediglich Terme, die atomabhängig sind. Dabei gibt es drei verschiedene Klassen dieser Kraftfelder: All-Atom-Kraftfelder, in denen Parameter für jedes Atom innerhalb des Systems existieren, United-Atom Kraftfelder, in denen Parameter für alle Atome mit Ausnahme der nicht-polaren Wasserstoffatome existieren; und die Coarse-grained Kraftfelder, die einzelne Atome bzw. funktionelle Gruppen zusammenfassen und diese dann gemeinsam optimieren.

Hier wird zwischen gebundenen oder nicht-gebundenen Kraftfeldern unterschieden. Die gebundenen Kraftfelder sind beispielsweise ein einfaches harmonisches Potenzial (zweiter oder vierter Ordnung) oder auch ein einfaches Morse-Potenzial.<sup>219</sup> Hier ist die potenzielle Energie davon abhängig, wie weit die Bindungslänge von der Gleichgewichtslänge  $b$  entfernt ist:

$V_{1,b}(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij}^b (r_{ij} - b_{ij})^2$ $V_{2,b}(r_{ij}) = \frac{1}{4} k_{ij}^b (r_{ij}^2 - b_{ij}^2)^2$ $V_{morse}(r_{ij}) = D_{ij} \left[ 1 - e^{\{-\beta_{ij}(r_{ij}-b_{ij})\}} \right]^2$	(93)
--	------

Die harmonischen Potenziale werden nicht nur für Bindungslängen, sondern auch für Winkel verwendet. Die nicht-gebundenen Potenziale lassen sich normalerweise als Summe von zwei-Atomtermen über alle Atome darstellen, wobei für den Dispersionsterm oft eine Lennard-Jones-Form oder ein Buckingham-Potenzial für den repulsiven Teil eingesetzt wird:

$V(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i < j} V_{ij}(r_{ij})$ $V_{LJ}(r_{ij}) = \frac{C_{ij}^{(12)}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6}$ $V_{bh}(r_{ij}) = A_{ij} e^{(-B_{ij} r_{ij})} - \frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6}$	(94)
---	------

Die attraktiven Terme müssen häufig gedämpft werden, da sie unter Umständen zu attraktiv werden können, wenn die gefitteten repulsiven Terme nicht schnell genug wirksam werden: Dies wird durch Dämpfungsfunktionen erreicht, indem man entweder einen zusätzlichen Term in das Lennard-Jones oder Buckingham-Potenzial einführt oder aber eine Tang-Toennies-Dämpfungsfunktion (dem unteren Term) verwendet:

$\frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6} \Rightarrow \frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6 + \gamma_{ij}^{(6)}}$ $\frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6} \Rightarrow \frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6} \left( 1 - e^{-ar_{ij}} \left\{ 1 + ar_{ij} + \frac{a^2 r_{ij}^2}{2!} + \frac{a^3 r_{ij}^3}{3!} + \frac{a^4 r_{ij}^4}{4!} + \frac{a^5 r_{ij}^5}{5!} + \frac{a^6 r_{ij}^6}{6!} \right\} \right)$	(95)
--	------

Ähnlich verhält es sich mit den Dispersionstermen, die zu DFT hinzuaddiert werden, die allgemein unter dem Acronym DFT-D oder DFT+D benutzt werden.<sup>207-209</sup> Für die ersten Formen, DFT-D2 und DFT-D2\* wird die Damping-Funktion mit dem van-der-Waals Term multipliziert:

$\frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6} \Rightarrow \frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6} f(r_{ij}) = \frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6} \frac{1}{1 + e^{-d \left( \frac{r_{ij}}{R_{vdw}} - 1 \right)}}$	(96)
--	------

, wobei  $R_{vdw}$  die Summe der van-der-Waals Radien und  $d$  ein frei wählbarer Parameter abhängig vom Funktional ist. Die van-der-Waals Koeffizienten  $C^{(6)}$  werden in DFT-D1 durch die DFT(PBE0) berechneten statischen Polarisierbarkeiten  $\alpha$  und Ionisierungspotenziale  $I$  berechnet, mit  $N=2,10,18,36,54$  für die Atome von Reihe 1-5 des Periodensystems.<sup>205</sup>

$C_{ij}^{(6)} = \sqrt{C_i^{(6)} C_j^{(6)}}$ $C_i^{(6)} = 0.05 N_i \alpha_i$	(97)
---	------

In DFT-D2 wurden die Gleichungen verändert zu:<sup>207</sup>

$C_{ij}^{(6)} = 2 \frac{C_i^{(6)} C_j^{(6)}}{C_i^{(6)} + C_j^{(6)}}$ $C_{ij}^{(6)} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{\sqrt{N_i} + \sqrt{N_j}}$	(98)
---	------

Die atomaren  $C_i^{(6)}$ -Koeffizienten werden hier durch einen Least-Squares Fit aus den molekularen  $C_{ij}^{(6)}$  ermittelt.<sup>220</sup>

DFT-D3 berücksichtigt dann zusätzlich zu einem neuen  $C^{(6)}$ -Term auch noch einen  $C^{(8)}$ - Term und Dreikörpereffekte (mit den Winkeln  $\theta$ ):

$V_{D3} = -\frac{C_{ijLij}^{(6)}}{r_{ij}^6} f_6(r_{ij}) - \frac{C_{ijLij}^{(8)}}{r_{ij}^8} f_8(r_{ij}) - \frac{\sqrt{C_{ijLij}^{(6)} C_{ikLik}^{(6)} C_{jkljk}^{(6)}} (3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 1)}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} f_3(r_{ijk})$ $f_{damp,n=3,6,8}(r_{ij}) = \frac{s_n}{1 + 6 \left( \frac{r_{ij}}{s_{R,n} R_{vdW,parametr.}} \right)^{-\alpha_n}}$	(99)
---	------

Hier wurden die van-der-Waals Radien  $R_{vdW}$  sowie  $C_L^{(6)}$  als auch  $C_L^{(8)}$  für jedes Atom im Periodensystem parametrisiert- wobei die jeweiligen Parametrisierungen der van-der-Waals-Koeffizienten komplizierter als Gleichung (97) sind, da sie dann von der Hybridisierung  $L_{ij}$  bzw. der Anzahl der Bindungspartner abhängig sind.  $\alpha_6=14$ ,  $\alpha_8=16$ , und  $s_{R,8}=1$  sind fixiert und nicht funktionalabhängig, während  $s_{R,6}$ ,  $s_6$  und  $s_8$  für jedes Funktional unterschiedlich sind und per least-squares fit bestimmt wurden.

Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Teil der intermolekularen Wechselwirkungen sind Dipol-Dipol bzw. Dipol-induzierte Dipolwechselwirkungen, die klassischerweise durch einen Induktionsteil beschrieben werden.

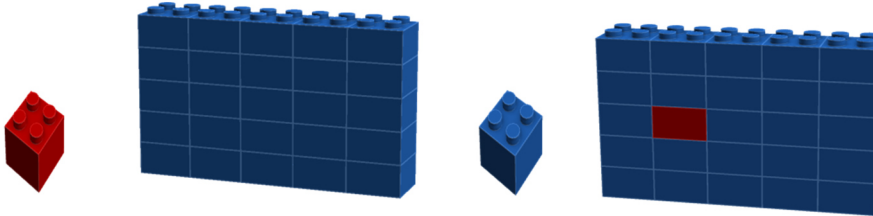
Der Induktionsteil wird durch das elektrische Feld beschrieben, im Falle einer Dipol-induzierten Dipolwechselwirkung wird mit der Dipol-Polarisierbarkeit  $\alpha$  (einem Tensor zweiter Stufe, der bei einem Einzelatom sphärisch ist) des Dipol-induzierten Atoms folgende Form erhalten:

$V_{ind} = -\frac{1}{2} \alpha \vec{F}^2 ; \vec{F} = \sum_i^{n=Atome} \vec{F}(i) ; \vec{F}(i) = q(i) \frac{\vec{r}_i}{r_i^3} \left( 1 - e^{-br_i} \left\{ 1 + br_i + \frac{b^2 r_i^2}{2} \right\} \right)$	(100)
--	-------

Diese Funktion ist wieder gedämpft, gibt aber den Induktionsterm aus Gleichung (107) wieder. Alle Koeffizienten dieser Gleichungen können an post-Hartree-Fock oder DFT-SAPT angepasst werden, wobei die letztere Methode den Vorteil hat, die zu fittenden Einzelterme berechnen zu können. Schließlich gibt es noch die Coulomb-Wechselwirkung bzw. Dipol-Dipol Wechselwirkungen, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

## 2.7 Eingebettete QM/MM oder QM/QM' Verfahren

Bei der Berechnung großer Systeme besteht die Möglichkeit, ein QM/MM oder QM/QM'-Verfahren zu verwenden. Anstatt das gesamte, große System mit einer semiempirischen Methode, einem Kraftfeld oder einem Dichtefunktional zu berechnen, wird ein kleines Teilsystem ausgesucht und in das große System eingebettet.

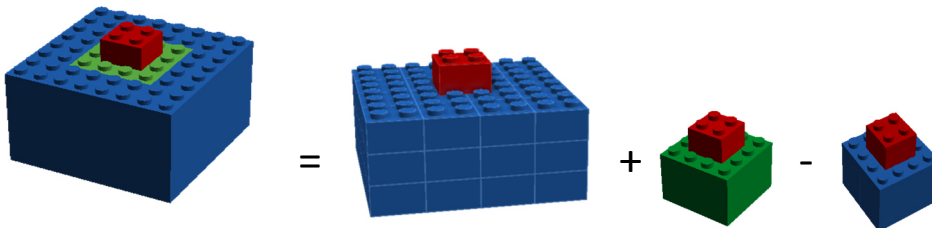


**Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines QM/QM'-Verfahrens.**

In Abbildung 2.4 ist beispielsweise nur das kleine, "rote" System mit einer genauen, high-level (HL) Methode zu berechnen, es soll aber das große, "blaue" System bestimmt werden, welches sich lediglich mit der low-level (LL) Methode berechnen lässt. Die Lösung des Problems besteht darin, das rote System mittels eines subtraktiven Schemas in das blaue einzubauen:

$E_{HL:LL} = E_{LL}^{Large} - E_{LL}^{Small} + E_{HL}^{Small} = E_{HL}^{Small} + \Delta E_{Long-Range} = E_{LL}^{Large} + \Delta E_{HL}^{Small}$	(101)
--	-------

Hier wird davon ausgegangen, dass es möglich ist, das große System in Bausteine zu zerlegen, so dass der Fehler, der dadurch entsteht, indem man einen Baustein aus dem großen System ausschneidet, möglichst klein ist und sich beide (also der rote und der blaue, kleine Stein) nur wenig unterscheiden. Das gleiche Schema kann übrigens auch zur Berechnung von Adsorptionsenergien verwendet werden:



**Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines QM/QM'-Verfahrens für die Bestimmung einer Adsorptionsenergie.**

Hier wird der rote Baustein bzw. ein Molekül auf einem Festkörper adsorbiert, wobei das High-Level-System aus dem grünen und dem roten Baustein besteht. Solange es sich bei dem blauen Festkörper nicht um ein metallisches System handelt, kann man diese Einbettung vornehmen. Alle diese Methoden sind in der Lage, nicht nur Energien, sondern auch für Gradienten und Hessesche Matrizen, somit für Schwingungsfrequenzen, zu berechnen.

Zusätzlich ist es möglich, die quantenmechanischen Systeme in ein periodisches Feld von Punktladungen einzubetten, wobei die Punktladungen eine sehr einfache Form der MM-Methode sind. Normalerweise werden zwischen dem Cluster und den Punktladungen die Kationenpunktladungen noch durch effective-core-potentials (ECPs) dargestellt, um zu verhindern, dass die Elektronendichte von dem quantenchemisch berechneten Cluster auf die Punktladungen



wandert. Diese Art von Einbettung ist vor allem dann nützlich, wenn wir mit dieser Methode ionische Kristallgitter beschreiben wollen.

## 2.8 Symmetrieadaptierte Störungstheorie (SAPT)

Eine andere, äußerst nützliche Methode zum Bestimmen von intermolekularen Wechselwirkungen ist die symmetrieadaptierte Störungstheorie (SAPT). Wird ein Molekül A und Molekül B betrachtet; so stört das Molekül A das Molekül B und umgekehrt. Somit stellt SAPT eine Fragment-Methode dar, in der die einzelnen Fragmente betrachtet und die Wechselwirkungsenergien untereinander als Störung angesehen werden. Nach der Störungstheorie erster Ordnung ergibt sich (siehe auch Gleichungen (26) bis (31) mit den ungestörten Energien  $E^{A,B}$  und Wellenfunktionen  $\phi^{A,B}$ ):

$\begin{aligned} \hat{H}^0 &= \hat{H}^A + \hat{H}^B; E_0 = E_0^A + E_0^B; \hat{H}^{A,B} \phi_i^{A,B} = E_i^{A,B} \phi_i^{A,B} \\ (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}'_{AB}) \Psi &= (E_0 + E_{int}) \Psi; E_{int} = \langle \phi^A \phi^B   \hat{H}'_{AB}   \Psi \rangle \end{aligned}$	(102)
--	-------

Genau wie bei der bereits in Kapitel 2.2.1 behandelten Störungstheorie wird eine intermediäre Normalisierung zwischen der gestörten Wellenfunktion und dem Produkt der beiden Wellenfunktionen nullter Ordnung eingeführt. Dabei müssen aber Projektionsoperatoren ermittelt werden, um die Antisymmetrie der Elektronen zu behalten. Ohne diese Operatoren sind lediglich zwei Elektronen im gleichen Monomer antisymmetrisiert, nicht jedoch Elektronen, die jeweils aus Monomer A und Monomer B stammen. Die Wellenfunktion jedes einzelnen Monomers ist daher antisymmetrisch, nicht jedoch die Wellenfunktion des Dimers. Das macht Gleichung (31) deutlich komplizierter, denn sie muss mittels Projektionsoperatoren  $\hat{G}'$ ,  $\hat{G}$  und  $\hat{F}$  (durch die in jedem Iterationsschritt die Antisymmetrie der Wellenfunktion erzwungen wird) und der reduzierten Grundzustands-Resolvente  $\hat{R}^0$  von  $\hat{H}^0$  iterativ gelöst werden, um eine gestörte, antisymmetrische Wellenfunktion für das Dimer zu erhalten:<sup>221-224</sup>

$\begin{aligned} \Psi_n &= \phi^A \phi^B + \hat{R}^0 (\langle \phi^A \phi^B   \hat{H}'_{AB}   \hat{G}' \Psi_{n-1} \rangle - \hat{H}'_{AB}) \hat{F} \Psi_{n-1} \\ \varepsilon_n &= \langle \phi^A \phi^B   \hat{H}'_{AB}   \hat{G} \Psi_{n-1} \rangle; \hat{R}^0 = \sum_{i,j \neq 0,0} \frac{\phi_i^A \phi_j^B \phi_i^A \phi_j^B}{(E_i^A + E_j^B - E_0)} \end{aligned}$	(103)
--	-------

Gleichung (103) ist somit dafür zuständig, dass die Antisymmetrie der Elektronen in der Gesamtwellenfunktion erhalten bleibt. Die intermolekulare Energie wird zwischen beiden Monomeren in verschiedene Terme aufgeteilt, die einzeln ausgerechnet werden können. Das hat den Vorteil, dass beispielsweise bei der Entwicklung von Kraftfeldern die Induktions- und Dispersionsanteile leicht einzeln ermittelt und separat gefittet werden können (siehe unten):

$\Delta E_{int} = E_{el}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} + E_{ind}^{(2)} + E_{exch-ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)} + \delta E_{int}^{HF}$	(104)
--	-------

Die Idee der Entwicklung einer Polarisationsreihe ist sehr alt und ergibt sich direkt aus dem Störparameter und  $\lambda$  der Wellenfunktion:<sup>225-228</sup>

$\begin{aligned} \Psi(\lambda) &= \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Psi_{pol}^{(n)}; E_{int}(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n E_{pol}^{(n)} \\ E_{pol}^{(n)} &= \langle \phi^A \phi^B   \hat{H}'_{AB}   \Psi_{pol}^{(n-1)} \rangle; \Psi_{pol}^{(n)} = \hat{R}_0 (E_{pol}^{(1)} - \hat{H}'_{AB}) \Psi_{pol}^{(n-1)} + \sum_{k=2}^{n-1} E_{pol}^{(k)} \hat{R}_0 \Psi_{pol}^{(n-k)} \end{aligned}$	(105)
---	-------

Da die Wellenfunktion nullter Ordnung aus Gleichung (102) dem Produkt der beiden Monomerwellenfunktionen entspricht, ist die Polarisationsenergie erster Ordnung durch die jeweiligen Dichten der Monomere gegeben. Sie ist also nur die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Ladungsverteilungen:

$E_{pol}^{(1)} = E_{el}^{(1)} = \langle \phi^A \phi^B   \hat{H}'_{AB}   \phi^A \phi^B \rangle = \int \int \frac{\rho_A(r_1) \rho_B(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$	(106)
---	-------

Die Wellenfunktion erster Ordnung, und damit auch die Energien zweiter Ordnung, setzen sich sowohl aus einem Induktions-, als auch aus einem Dispersionsterm zusammen:

$\begin{aligned} \Psi_{pol}^{(1)} &= \Psi_{ind}^{(1)} + \Psi_{disp}^{(1)} \\ \Psi_{ind}^{(1)} &= - \sum_{b \neq 0} \frac{\langle \phi_0^A \phi_b^B   \hat{H}'_{AB}   \phi_0^A \phi_0^B \rangle}{E_b^B - E_0^B} \phi_0^A \phi_b^B - \sum_{a \neq 0} \frac{\langle \phi_a^A \phi_0^B   \hat{H}'_{AB}   \phi_0^A \phi_0^B \rangle}{E_a^A - E_0^A} \phi_a^A \phi_0^B \\ \Psi_{disp}^{(1)} &= - \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{\langle \phi_a^A \phi_b^B   \hat{H}'_{AB}   \phi_0^A \phi_0^B \rangle}{E_a^A + E_b^B - E_0^A - E_0^B} \phi_a^A \phi_b^B \\ E_{pol}^{(2)} &= E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} = \langle \phi_0^A \phi_0^B   \hat{H}'_{AB}   \Psi_{ind}^{(1)} \rangle + \langle \phi_0^A \phi_0^B   \hat{H}'_{AB}   \Psi_{disp}^{(1)} \rangle \end{aligned}$	(107)
---	-------

Der Induktionsterm enthält somit eine Anregung auf jeweils einem Monomer und ruft damit eine Dichteresponsefunktion auf. Im Gegensatz dazu ist die Dispersion durch eine Anregung auf jeweils einem Monomer zu beschreiben, was einer Dichte-Response-Dichte-Responsefunktion entspricht. Diese Reihen divergieren jedoch für große Ordnungen<sup>229-231</sup> ähnlich der Störungstheorie, auch wenn sie im asymptotischen Abstandslimit konvergieren sollten.<sup>232</sup> In Gleichungen (104) und (107) sind jetzt zwar die klassische elektrostatische Energie, die Induktionsenergie und die Dispersionsenergie bestimmt, aber es fehlen noch die Austauschsterme. Diese lassen sich aus den Dichtematrizen (bzw. durch den Austauschoperator  $\hat{P}_{ij}$ ) innerhalb der sogenannten  $S^2$ -Näherung, in der der Austausch von mehr als einem Elektronenpaar vernachlässigt wird, berechnen:

$\begin{aligned} E_{exch}^{(1)}(S^2) &= \langle \phi_0^A \phi_0^B   (\hat{H}'_{AB} - E_{el}^{(1)}) \hat{\rho}_1   \phi_0^A \phi_0^B \rangle; \hat{\rho}_1 = - \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \hat{P}_{ij} \\ E_{exch-ind}^{(2)}(S^2) &= \langle \phi_0^A \phi_0^B   (\hat{H}'_{AB} - E_{el}^{(1)}) (\hat{\rho}_1 - \langle \phi_0^A \phi_0^B   \hat{\rho}_1   \phi_0^A \phi_0^B \rangle)   \Psi_{ind}^{(1)} \rangle \\ E_{exch-disp}^{(2)}(S^2) &= \langle \phi_0^A \phi_0^B   (\hat{H}'_{AB} - E_{el}^{(1)}) (\hat{\rho}_1 - \langle \phi_0^A \phi_0^B   \hat{\rho}_1   \phi_0^A \phi_0^B \rangle)   \Psi_{disp}^{(1)} \rangle \end{aligned}$	(108)
---	-------

Die höheren Terme benötigen die jeweiligen Response-Dichtematrizen. Hier wurden jetzt die Terme zweiter Ordnung erreicht, die Beiträge höherer Ordnung besitzen einen sehr hohen rechnerischen Aufwand. Sie können durch Hartree-Fock und Hartree-Fock SAPT abgeschätzt werden, da die supermolekulare Hartree-Fock Energie eine Summe einiger SAPT-Korrekturen sowie höherer Beiträge ist.<sup>233</sup>

$\delta E_{int}^{HF} = E_{int}^{HF} - (E_{el}^{HF,(1)} + E_{exch}^{HF,(1)} + E_{ind}^{HF,(2)} + E_{exch-ind}^{HF,(2)})$	(109)
---	-------

Da aber SAPT, das auf post-Hartree-Fock Methoden beruht, immer alle virtuellen Orbitale der Monomere mit einbeziehen muss,<sup>234</sup> wird das Skalierungsverhalten unverhältnismäßig hoch. Daher wurde vorgeschlagen, DFT für die Monomere zu verwenden, was in der DFT-SAPT Methode

resultiert.<sup>235-238</sup> Das führt, zusammen mit Dichtefitting bzw. der RI-Näherung, zu einem Rechenaufwand ähnlich dem von MP2.<sup>239</sup>

### 3. Theoretische Methoden für die Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen

#### 3.1 In der Gasphase

##### 3.1.1 Hochgenaue post-Hartree-Fock Referenzmethoden und Extrapolationsmethoden (W3)<sup>H1,H2,H3</sup>

###### (1) Atome und Moleküle

Um intermolekulare Wechselwirkungen genau zu bestimmen, müssen wir die einfachsten Systeme betrachten. Deshalb berücksichtigen wir zunächst Einzelsysteme bzw. Einzelmoleküle und deren Atomisierungsenergien, um dann die gewonnenen Erkenntnisse auf die intermolekularen Wechselwirkungen zu transferieren. Hierbei sind im speziellen die Nullpunktsschwingungen und Temperatureffekte einfacher zu berechnen als bei schwach gebundenen Molekülen. Diese Effekte werden benötigt, um theoretische Daten und experimentelle Werten zu vergleichen.

Die Genauigkeit von CCSD(T) am Basissatzlimit<sup>240,241</sup> ist beispielsweise für Atomisierungsenergien, Ionisierungspotenziale und Elektronenaffinitäten hinreichend bekannt: Hier können wir mit akkuraten experimentellen Daten vergleichen. So beträgt der RMS (root-mean-squared) Fehler für Atomisierungsenergien für die W2-Methode 2.9 kJ/mol (0.7 kcal/mol). Der maximale Fehler ergibt für Ozon von 12.6 kJ/mol bzw. 3.01 kcal/mol. Der RMS Fehler für Ionisierungspotenziale ist 0.020 eV und der für Elektronenaffinitäten 0.017 eV. Die W2 Methode hatte das ursprüngliche Ziel, maximale Fehler im kJ/mol-Bereich zu erzielen und dennoch in der Lage zu sein, Systeme mit fünf bis sechs nicht-Wasserstoffatomen berechnen zu können. Gerade der Fehler für Atomisierungsenergien von chronischen Multireferenzsystemen wie Ozon ist jedoch relativ hoch, und eine noch exaktere Referenzmethode wäre daher wünschenswert. Des Weiteren wurden in der W2-Methode lediglich skalarrelativistische Effekte mit Ein-Elektronen-Operatoren abgeschätzt; für Übergangsmetalle ist die Abschätzung jedoch unzureichend. Da höhere Coupled-Cluster(CC)-Anregungen mittlerweile zugänglich sind,<sup>242-244</sup> ist die Frage, inwieweit sich diese auf die oben genannten Eigenschaften auswirken.

Wenn wir die Auswirkungen herausgefunden haben, können wir solche neuentwickelten Methoden für intermolekulare Wechselwirkungen anwenden und die einzelnen Effekte vergleichen. In allen open-shell Fällen wurde ROHF-CC<sup>245</sup> und für die Extrapolationen  $I^{-3}$  für Korrelation und  $I^{-5}$  für Hartree-Fock verwendet. Um herauszufinden, welcher Basissatz für die höheren Anregungen verwendet werden kann, um den besten Kosten-/Nutzen-Quotienten zu erhalten, wurden sowohl für die Ionisierungspotenziale der Atome als auch für deren Elektronenaffinitäten zahlreiche Basissätze getestet. Das sollte ausreichend sein, um den Basissatzeffekt der höheren Cluster-Anregungen für diese beiden Eigenschaften abschätzen zu können. Weiterhin wurden außerdem die CCSDT-CCSD(T), als auch die CCSDTQ-CCSDT-Differenzen für verschiedene Basissätze und kleine Moleküle berechnet um zu sehen, wann für diese Differenzen der Basissatz konvergiert ist.

---

<sup>H1</sup> Eigene Arbeiten (größtenteils veröffentlicht) sind zu Anfang des Literaturverzeichnisses auf Seite 223 mit H1-H29 zitiert.

Hier geht es einerseits darum herauszufinden, welche Berechnungen notwendig sind, um einerseits eine bestimmte Genauigkeit, beispielsweise einen RMS (root-mean-squared) Fehler von weniger als einem kJ/mol für Atomisierungsenergien und zwei meV für Ionisierungspotenziale und Elektronenaffinitäten, zu erhalten. Gleichzeitig muss auch darauf geachtet werden, wie eine hohe Genauigkeit mit möglichst geringem Rechenaufwand erhalten werden kann.

**Tabelle 3.1: Die Basissatzkonvergenz der Quadruple und vollen Triple-Cluster-Anregungen in meV im Vergleich zum aus der Extrapolation erhaltenen AV(T,Q)Z Basissatzlimits für die Ionisierungspotenziale (IP) und Elektronenaffinitäten (EA) verschiedener Atome. Die Akronyme AVXZ und AV(X,Y)Z stehen jeweils für die nicht-extrapolierten und extrapolierten aug-cc-pVXZ bzw. aug-cc-pV(X,Y)Z Basissätze. Die Werte der einzelnen Atome sind im Anhang (A.3.1 und A.3.2) zu finden.<sup>H2</sup>**

		CCSDT-CCSD(T)				CCSDTQ-CCSDT			
		AVDZ	AVTZ	AVQZ	AV(T,Q)Z	AVDZ	AVTZ	AVQZ	AV(T,Q)Z
IP	M.Abw. <sup>a</sup>	0.84	1.06	0.45	0	-0.77	-0.83	-0.35	0
IP	RMS <sup>a</sup>	2.40	1.34	0.56	0	0.88	0.92	0.39	0
EA	M.Abw. <sup>a</sup>	5.89	2.85	1.20	0	-2.17	-1.60	-0.68	0
EA	RMS <sup>a</sup>	7.00	2.98	1.26	0	2.48	1.87	0.79	0

<sup>a</sup> Fehler im Vergleich zum aug-cc-pV(T,Q)Z basissatzextrapolierten Wert. RMS entspricht der Wurzel der Summe der Fehlerquadrate (Root-Mean-Squared), MABw dem Betrag der mittleren Abweichung.

**Tabelle 3.2: Die Basissatzkonvergenz der CCSDT-CCSD(T)- und CCSDTQ-CCSDT-Differenzen in kcal/mol im Vergleich zu dem durch Extrapolation erhaltenen Basissatzlimit für die Atomisierungsenergien verschiedener ausgewählter kleiner Moleküle (im Anhang, Tabelle A.3.3 sind alle gerechneten Moleküle zu finden). Die Akronyme pVXZ und (X,Y)Z stehen jeweils für die nicht-extrapolierten und extrapolierten cc-pVXZ bzw. cc-pV(X,Y)Z Basissätze.<sup>H2</sup>**

	CCSDT-CCSD(T)								CCSDTQ-CCSDT						
	pVDZ	ADZ	pVTZ	ATZ	(D,T)Z	A(D,T)Z	pVQZ	(T,Q)Z	pVDZ	ADZ	pVTZ	ATZ	(D,T)Z	A(D,T)Z	ANO431
N <sub>2</sub> O	-1.72	-3.22	-4.60	-5.73	-5.65	-6.65			7.32						6.99
NO	0.54	-0.21	-1.30	-1.88	-1.97	-2.51	-1.67	-1.84	3.14	3.51	3.26		3.31		2.89
O <sub>2</sub>	-0.25	-1.09	-2.18	-2.68	-2.85	-3.26	-2.64	-2.80	4.52	4.98	4.48		4.48		4.14
O <sub>3</sub>	-0.42	-3.22	-3.85	-5.36	-5.15	-6.15			13.43						13.26
C <sub>2</sub>	-5.10	-6.19	-7.82	-8.45	-8.87	-9.29	-8.62	-8.91	6.65	7.41	8.87		9.67		7.15
BN	-8.16	-8.66	-10.04	-10.50	-10.75	-11.21	-10.46	-10.63	5.77	6.53	7.82		8.58		6.19
MgO	-0.04	-0.88	-2.68	-3.26	-3.64	-4.14			6.49	6.44	7.28	7.07	7.57	7.32	5.73
NO <sub>2</sub>	0.17		-2.85		-3.97				7.15						6.74
M.Abw. <sup>a</sup>	1.79		0.39		-0.13		0.12	0	-0.57	-0.77	-1.15		0		-0.70
RMS <sup>a</sup>	2.06		0.60		0.40		0.15	0	1.09	1.51	0.29		0		1.03

<sup>a</sup> Fehler im Vergleich zum cc-pV(T,Q)Z bzw. cc-pV(D,T)Z basissatzextrapolierten Wert.

Wie aus den Tabellen 3.1 und 3.2 (im Anhang Tabellen A.3.1-A.3.3) abzuleiten ist, zeigen die vollen Q-Anregungen (in CCSDTQ) einen einheitlichen Trend und erhöhen in allen Fällen Atomisierungsenergien und erniedrigen Ionisierungspotenziale und Elektronenaffinitäten. Weiterhin werden diese Effekte im Mittel durch kleinere Basissätze unterschätzt. Darüber hinaus unterschätzt auch CCSD(T) im Vergleich zu CCSDT oftmals sowohl die Elektronenaffinitäten als auch die Ionisierungspotenziale der Atome. Anders verhält es sich jedoch mit den Atomisierungsenergien: Diese führen durch CCSDT im Vergleich zu CCSD(T) für fast alle Moleküle zu einem niedrigeren Wert; wobei dieser Wert durch CCSDTQ wieder in vielen Fällen zurückkorrigiert wird. Auch in CCSD(T) ist eine umfangreiche Fehlerkompensation für Atomisierungsenergien und somit auch für

Reaktionsenergien vorhanden (dies wurde schon vorher von Bak et al. berichtet<sup>246</sup>), CCSDT korrigiert erst in die eine Richtung, und CCSDTQ dann in die andere Richtung. Für die zweiatomigen Moleküle C<sub>2</sub>, BN und MgO erhalten wir beispielsweise eine Korrektur von -8.91, -10.63 und -3.64 kcal/mol für die drei Moleküle für die vollen Triple-Cluster-Anregungen und eine Gegenkorrektur von 9.67, 8.58 und 7.57 kcal/mol für die Quadruple-Cluster-Anregungen für die besten, noch wegen der Rechenzeit möglichen Basissätze; für N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, und O<sub>3</sub> wiederum eine Korrektur von -5.65, -3.97 und -5.15 kcal/mol im Vergleich zu 7.32, 7.15 und 13.43 kcal/mol. Kombiniert ergibt das Fehler von 0.76, 2.05 und 3.93 kcal/mol für C<sub>2</sub>, BN und MgO und 1.67, 3.18 und 8.28 kcal/mol für N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, und O<sub>3</sub> (welches wegen seines Multireferenzcharakters am meisten abweicht).

Die Fehler von CCSDT sind von daher größer als die von CCSD(T)! Der Basissatzfehler für einen DZ Basissatz ist für den Beitrag der vollen Triples etwa doppelt so hoch wie der für die Quadruples. Da jedoch CCSDT wie  $n^3v^5$  (mit  $n$  der Anzahl der Elektronen und  $v$  der Anzahl der virtuellen Orbitale) skaliert, CCSDTQ wie  $n^4v^6$  (vergleiche Tabelle 2.2), ist für CCSDT noch eine Rechnung mit einem TZ Basissatz durchführbar, wobei für die meisten Moleküle mit CCSDTQ lediglich eine cc-pVDZ Rechnung durchgeführt werden kann. Auch der Versuch einen anderen DZ Basissatz zu verwenden, nämlich einen ANO-Basissatz<sup>247,248</sup>, führte nicht zu den gewünschten Ergebnissen, also nicht zu einer signifikanten Verbesserung, auch wenn dieser Basissatz vier zusätzliche Basisfunktionen für nicht-Wasserstoffatome im Vergleich zu dem Double- $\zeta$  Basissatz von Dunning besitzt (vergleiche Tabelle 2.1- 4s3p1d für ANO431 im Vergleich zu 3s2p1d für cc-pVDZ). Leider ist die Konvergenz in Bezug auf das Basissatzlimit auch nicht gleichmäßig: Für die Moleküle mit einem sehr großen Korrekturterm ist sie langsamer als für die mit einem kleinen. Da jedoch in vielen Fällen der cc-pVDZ Basissatz den CCSDTQ-Korrekturterm am Basissatzlimit unterschätzt, bietet sich die Verwendung eines einfachen Skalierungsfaktors an.

**Tabelle 3.3 Der Effekt relativistischer und Core-Valenz-Korrelationsenergien für CCSD(T) in kcal/mol für verschiedene, ausgewählte Moleküle. Die gesamte Tabelle ist im Anhang (Tabelle A.3.4) zu finden. In der Spalte BSSE sind Unterschiede mit der counterpoise-Korrektur dargestellt.<sup>H2</sup>**

	Relativistische Effekte				Core-Valenz Korrelationseffekte					
	MTsmall <sup>84</sup>	ARVQZ	ARV(T,Q)Z	ARV(Q,5)Z	ACVTZ	ACVQZ	ACV(T,Q)Z	BSSE(TZ)	BSSE(QZ)	BSSE(extr.)
SO <sub>2</sub>	-2.97	-3.41	-3.50	-3.59	3.85	3.97	4.06	3.56	1.38	0.17
CH <sub>3</sub>	-0.71	-0.72	-0.72	-0.70	3.97	4.31	4.56	0.21	0.04	0.04
NH <sub>3</sub>	-1.05	-1.05	-1.03	-1.02	2.38	2.59	2.72	0.17	0.04	0.04
PH <sub>3</sub>	-1.92	-1.90	-1.92	-1.90	1.05	1.30	1.42	0.84	0.50	-0.25
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-1.13	-1.17	-1.20	-1.13	9.04	9.83	10.42	0.46	0.08	0.17
CH <sub>4</sub>	-0.79	-0.81	-0.82	-0.78	4.69	5.06	5.31	0.25	0.08	0.08
RMS <sup>a</sup>	0.21	0.32	0.30	0	0.46	0.19	0	0.86 <sup>b</sup>	0.35 <sup>b</sup>	0.10 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Der RMS-Fehler im Vergleich zu dem durch Extrapolation erhaltenen Douglas-Kroll(DK)-aug'-cc-pRV(Q,5)Z und aug'-cc-pwCV(T,Q)Z Basissatzlimit.<sup>b</sup> Der BSSE (als RMS) für den jeweiligen Basissatz

Da die relativistischen und Core-Valenzkorrelationseffekte selbst für die kleinen Moleküle mit Elementen der zweiten Reihe im Bereich von mehreren kcal/mol liegen können, sollten auch diese Effekte eingehender untersucht werden (siehe Tabelle 3.3). Speziell ist es so möglich, die W3-Methoden auf die Berechnung kleiner Moleküle mit Übergangsmetallen auszudehnen, vorausgesetzt den Fall, dass die Hartree-Fock Wellenfunktion überhaupt konvergiert (dies ist beispielsweise für

FeO<sub>2</sub><sup>+</sup> nicht erreichbar)<sup>N7</sup>. Im W1/W2-Protokoll wurden die relativistischen Effekte als Erwartungswerte der ACPF (Average Coupled Pair Functional)-Methode<sup>249</sup> mit einem MTSmall (einem relativ kleinen Core-Valenz-Basissatz von Triple- $\zeta$  Qualität)<sup>84</sup> Basissatz in Kombination mit der Darwin/mass-Velocity Methode berechnet. Die Douglas-Kroll-Methode ist weitaus robuster als diese Methode, auch wenn der Fehler, der in den untersuchten Fällen gemacht wird, relativ klein ist und lediglich für SO<sub>2</sub> einen maximalen Fehler von ca. 0.5 kcal/mol besitzt. In allen Fällen verringern die Berücksichtigung der relativistischen Effekte die Atomisierungsenergien. Den umgekehrten Effekt beobachten wir bei der Core-Valenzkorrelation, die bis auf eine Ausnahme die Atomisierungsenergie vergrößert. Für die W1-Methoden ist dieser Schritt die Rechnung mit dem höchsten Zeitaufwand; da aber für eine W3-Methode die CCSDTQ-Rechnung der aufwändigste Schritt ist und nur für sehr kleine Moleküle zugänglich ist, liegt es auf der Hand, auch hier größere Basissätze zu verwenden. Der größte BSSE ist für SO<sub>2</sub> mit einem aug'-cc-pwCVTZ Basissatz zu finden, wobei jedoch die counterpoise-Korrektur überkorrigiert. Bei einem extrapolierten aug'-cc-pwCV(T,Q)Z-Wert ist der BSSE nahezu null und in der Nähe des nicht-korrigierten Resultats - dennoch kann selbst die Core-Valenzkorrelation mit einem Triple- $\zeta$  Basissatz einen Fehler von 10.4 kcal/mol für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> verursachen.

Allgemein sind die Fehler für die kleinen Moleküle bereits mit kleinen Basissätzen kleiner als für die Valenzkorrelation, die über CCSD(T) hinausgeht.

**Tabelle 3.4: Verschiedene Extrapolationsmethoden für die Atomisierungsenergie von CCSD(T) in kcal/mol für einige ausgewählte Moleküle. Die gesamte Tabelle ist im Anhang in Tabelle A.3.5 zu finden.<sup>H2</sup>**

Molekül	SCF	CCSD-SCF					(T)	BSSE(CCSD)			
	A(5,6)Z	A(T,Q)Z		A(Q,5)Z		A(5,6)Z	A(Q,5)Z	BSSE(CCSD)			
	5	3	3,5 <sup>a</sup>	3,5 <sup>a</sup>	3	3,5 <sup>a</sup>	3	AV(Q,5)Z	AV(5,6)Z	AV5Z	AV6Z
SO <sub>2</sub>	0.74 <sup>b</sup>	-2.63	-4.45	-1.26	-0.91	-1.47	0.23	0.56	0.51	3.39	1.74
CH <sub>3</sub>	-0.09	1.08	1.43	-0.10	-0.13	-0.18	-0.09	0.21	0.05	0.82	0.46
NH <sub>3</sub>	-0.05	1.10	1.60	-0.15	-0.44	-0.52	0.11	0.24	0.11	1.11	0.61
PH <sub>3</sub>	0.22	1.85	2.46	-0.10	-0.29	-0.32	0.11	-0.09	0.13	0.77	0.44
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-0.13	1.22	1.08	-0.44	-0.09	-0.30	-0.10	0.53	0.11	1.38	0.77
CH <sub>4</sub>	-0.12	1.08	1.32	-0.20	-0.13	-0.23	-0.13	0.30	0.08	0.91	0.50
RMS <sup>c</sup>	0.19	1.18	1.68	0.48	0.52	0.69	0.14	0.37 <sup>d</sup>	0.24 <sup>d</sup>	1.55 <sup>d</sup>	0.81 <sup>d</sup>
RMS <sup>e</sup>		1.07	1.39	0.35	0.21						

<sup>a</sup> Extrapolation, in der die Singulett-gekoppelten-Paare mit I<sup>-3</sup> und die Triplett-Paare mit I<sup>-5</sup> extrapoliert werden. <sup>b</sup> Eine 3-Punkte Extrapolation mit aug-cc-pV(Q,5,6)Z ergibt einen Fehler von 0.008 kcal/mol. <sup>c</sup> RMS-Fehler im Vergleich zur W2-Methode, in der CCSD mit aug'-cc-pV(Q,5)Z mit I<sup>-3</sup> und (T) mit aug'-cc-pV(T,Q)Z extrapoliert wird. <sup>d</sup> Der BSSE (als RMS) für den jeweiligen Basissatz. <sup>e</sup> RMS-Fehler im Vergleich zur besten verwendeten Methode, um die Valenzkorrelation zu bestimmen; CCSD/aug'-cc-pV(Q,5)Z mit gemischter I<sup>-3</sup> und I<sup>-5</sup>-Extrapolation<sup>a</sup>.

Der nächste Effekt, der beachtet werden muss, ist die CCSD(T)-Energie an sich (siehe Tabelle 3.4 und Tabelle A.3.5 im Anhang). Es konnte gezeigt werden,<sup>250</sup> dass die Singulett-gekoppelten Paare in CCSD asymptotisch anders skalieren (I<sup>-3</sup>) als die Triplett-Paare (I<sup>-5</sup>): Durch die gemischte aug'-cc-pV(Q,5)Z Extrapolation ergibt sich eine systematische Verringerung der Atomisierungsenergie im Vergleich zur normalen Extrapolation im Mittel um 0.35 kcal/mol, doch kann der Fehler bis zu 1.26 kcal/mol für SO<sub>2</sub> betragen. Wenn für CCSD eine aug'-cc-pV(5,6)Z Extrapolation verwendet wird, sind die RMS-

<sup>N7</sup> Eigene Arbeiten, auf die nur periphär in dieser Arbeit eingegangen wird; sie sind zu Anfang des Literaturverzeichnisses auf Seite 224 mit N1-N11 zitiert.

Fehler zwischen den einzelnen Extrapolationsmethoden nicht unterscheidbar. Eine Genauigkeit von 0.2 kcal/mol ist in diesem Fall völlig ausreichend ebenso wie für die SCF-Energie und die Differenz zwischen CCSD(T) und CCSD, die beide in diesem Bereich liegen. In vielen Fällen, wie bei den relativistischen Effekten und dem BSSE der Core-Valenzkorrelation, hat SO<sub>2</sub> den größten Fehler, ist also besonders anfällig für Basissatzeffekte.<sup>251</sup> Zwischen beiden Basissatzextrapolationen besteht ein Unterschied von 0.5 kcal/mol, wie auch selbst für Hartree-Fock ein Unterschied von 0.7 kcal/mol zwischen einer aug'-cc-pV(Q,5)Z und aug'-cc-pV(5,6)Z-Extrapolation existiert. Der BSSE ist durch die Extrapolation schließlich nahezu eliminiert, was wiederum bedeutet, dass bei großen Basissätzen der Unterschied zwischen extrapoliert und counterpoise-korrigierter, extrapoliert Atomisierungsenergie sehr klein ist. Wenn nicht extrapoliert wird, ist der BSSE überraschenderweise noch selbst für einen aug'-cc-pV6Z Basissatz signifikant und doppelt so groß wie der einer aug'-cc-pV(Q,5)Z Extrapolation. Das wiederum bedeutet, dass wir durch die Extrapolation etwas mehr als eine zusätzliche Drehimpulsquantenzahl im Basissatz erhalten.

Wenn alle diese Komponenten verwendet werden, erhalten wir die W3-Methode<sup>H2</sup> ähnlich W2; die Sternchen hinter den einzelnen Punkten bedeuten die Unterschiede zur W2-Methode:

- Die Geometrie wird mit CCSD(T)/aug'-cc-pVQZ gewonnen.
- Hartree-Fock wird mit aug'-cc-pV(Q,5)Z mit I<sup>-5</sup> extrapoliert.
- CCSD-HF wird mit aug'-cc-pV(Q,5)Z mit I<sup>-3</sup> extrapoliert.
- CCSD(T)-CCSD wird mit aug'-cc-pV(T,Q)Z mit I<sup>-3</sup> extrapoliert.
- Die Core-Valenz-Korrelation wird mit dem MTSmall Basissatz bestimmt.
- Für die relativistischen Effekte wird DK-aug'-cc-pVRTZ verwendet.\*
- Die CCSDT-CCSD(T) Valenzkorrelation wird mit einer cc-pV(D,T)Z-Extrapolation abgeschätzt.\*
- Die CCSDTQ-CCSDT Valenzkorrelation wird mit einem skalierten 1.2532\*cc-pVDZ Basissatz abgeschätzt.\*

**Tabelle 3.5: Der Fehler von W2 und W3, ΔW2 und ΔW3 für Ionisierungspotenziale und Elektronenaffinitäten im Vergleich zum Experiment in eV (die Werte sind mit dem Absolutwert der mittleren Fehler M.Abw., dem Root-Mean Squared Fehler, welcher die Wurzel der Summe der mittleren Fehlerquadrate ist, angegeben) und den Maximalabweichungen (Max., + für positiv und – für negative Abweichungen). Die detaillierte Tabelle ist im Anhang (Tabelle A.3.6) zu finden.<sup>H2</sup>**

Ionisierungspotenziale			Elektronenaffinitäten		
System	ΔW2	ΔW3	System	ΔW2	ΔW3
M. Abw.	0.0141	0.0104	M. Abw.	0.0135	0.0076
RMS	0.0202	0.0161	RMS	0.0173	0.0109
Max(+)	P <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	Max(+)	SiH <sub>2</sub>	SiH <sub>2</sub>
	0.047	0.065		0.039	0.03
Max(-)	CN/N <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Max(-)	CN	S <sub>2</sub>
	-0.046	-0.038		-0.026	-0.015

Somit orientiert sich W3 sehr dicht an W2, und auch wenn in der Arbeit viele verschiedene Effekte (wie beispielsweise die Konvergenz der Hartree-Fock Energie, die Konvergenz der CCSD- und CCSD(T)-Valenzenergien sowie die Core-Valenzenergie von CCSD(T)) untersucht wurden, sind lediglich die Berechnung der relativistischen Effekte geändert und die CCSDT- und CCSDTQ-

Valenzkorrelation hinzuaddiert. Diese neue Methode kann mit W2 und experimentellen Daten verglichen werden, in der Hoffnung, eine Verbesserung zu erzielen, wobei der Hauptunterschied im Einbezug der höheren Anregungen der Cluster-Amplituden besteht. Da die Berechnung der Elektronenaffinitäten die Berechnung der negativ geladenen Anionen erfordert, mussten hier Basissätze mit diffusen Funktionen verwendet werden.<sup>252</sup>

**Tabelle 3.6: Fehler der W2- und verschiedener W3-Methoden als auch W4-Methoden für Atomisierungsenergien in kcal/mol im Vergleich zu experimentellen Daten, wobei auch deren Ungenauigkeit wiedergegeben wurde. Die verschiedenen Varianten von W3 und W4 sind im Text erklärt.<sup>H2</sup>**

Molekül	W3 Methoden					W4A und W4B					
	$\Delta W2$	$\Delta W3$	$\Delta W3A$	$\Delta W3K$	Ungen.	Molekül	$\Delta W2$	$\Delta W3$	$\Delta W4A$	$\Delta W4B$	Ungen.
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.76	1.80	1.80	2.22	1.00	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.76	1.80	1.21	1.34	1.00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-0.79	-0.79	-0.67	-0.33	1.00	CH <sub>3</sub>	-0.88	-1.13	-0.67	-0.63	0.42
CH <sub>3</sub>	-0.88	-1.13	-1.05	-1.05	0.42	CH <sub>4</sub>	-0.46	-0.59	-0.38	-0.33	0.59
CH <sub>4</sub>	-0.46	-0.59	-0.46	-0.38	0.59	CH	-0.33	-0.96	-0.88	-0.88	0.96
CH	-0.33	-0.96	-0.96	-0.96	0.96	H <sub>2</sub> O	-0.17	-0.67	0.38	0.63	0.50
CO <sub>2</sub>	0.59	-0.54	0.17	0.38	0.50	HF	0.08	-0.42	0.38	0.67	0.71
H <sub>2</sub> CO	-1.13	-1.72	-1.30	-1.09	0.50	NH <sub>3</sub>	-0.13	-0.50	0.46	0.46	0.54
H <sub>2</sub> O	-0.17	-0.67	-0.33	-0.33	0.50	NO	1.97	0.38	0.33	0.75	0.13
HF	0.08	-0.42	-0.08	-0.17	0.71	O <sub>2</sub>	2.68	0.08	0.38	1.09	0.17
HNO	1.59	-0.46	-0.25	0.13	0.25	N <sub>2</sub>	1.51	0.25	0.67	1.09	0.17
NH <sub>3</sub>	-0.13	-0.50	-0.38	-0.33	0.54	CO	0.50	-0.13	-0.71	-0.42	0.50
N <sub>2</sub> O	5.02	2.13	2.38	2.85	0.42	F <sub>2</sub>	2.51	-0.38	-0.08	0.54	0.42
NO <sub>2</sub>	4.85	0.21	0.75	1.34	0.42	Cl <sub>2</sub>	-0.88	-0.59	0.21	0.25	0.00
NO	1.97	0.38	0.63	0.75	0.13	ClF	0.42	-0.42	-0.59	-0.25	0.04
O <sub>2</sub>	2.68	0.08	0.46	0.42	0.17	CS	1.09	0.88	0.00	-0.96	0.96
O <sub>3</sub>	12.59	1.59	1.51	2.80	0.13	H <sub>2</sub> S	-1.63	-1.80	-1.80	-1.76	0.50
N <sub>2</sub>	1.51	0.25	0.25	0.63	0.17	HCl	-0.21	-0.25	0.04	0.08	0.08
CO	0.50	-0.13	0.17	0.42	0.50	PH <sub>3</sub>	0.04	-0.29	0.71	0.67	1.72
F <sub>2</sub>	2.51	-0.38	0.04	0.17	0.42	SO	0.04	-0.59	-0.63	-0.21	0.17
Cl <sub>2</sub>	-0.88	-0.59	-0.63	0.17	0.00	M.Abw	0.94	0.64	0.59	0.71	
ClF	0.42	-0.42	-0.04	0.21	0.04	RMS	1.26	0.81	0.72	0.82	
CS	1.09	0.88	0.50	1.34	0.96	Max(+)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
H <sub>2</sub> S	-1.63	-1.80	-1.76	-1.51	0.50		1.76	1.80	1.21	1.34	
HCl	-0.21	-0.25	-0.25	0.00	0.08	Max(-)	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S	
HOCl	-0.67	-1.26	-0.96	-0.59	0.50		-1.63	-1.80	-1.80	-1.76	
PH <sub>3</sub>	0.04	-0.29	-1.05	-0.17	1.72						
SO	0.04	-0.59	-0.08	-0.17	0.17						
SO <sub>2</sub>	-1.17	-3.26		-1.92	0.33						
OCS	-0.88	-1.72		-0.88	2.01						
ClCN	1.59	1.30		2.09	2.02						
M.Abw <sup>a,b</sup>	1.00(1.09)	-0.33(-0.16)	(-0.04)	-0.20(0.29)							
AbsM <sup>c</sup>	1.67(1.51)	0.92(0.67)	(0.67)	0.84(0.75)	0.63 <sup>c</sup>						
RMS <sup>b</sup>	2.93(3.01)	1.17(0.96)	(0.92)	1.17(1.09)							
Max(+)	O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O							
	12.59	2.13	2.38	2.85							
Max(-)	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>							
	-1.63	-3.26	-1.76	-1.92							

<sup>a</sup> Mittlerer Fehler mit Vorzeichen. <sup>b</sup> In Klammern sind die Fehler ohne die Moleküle SO<sub>2</sub>, OCS und ClCN angegeben. <sup>c</sup> Absoluter Mittelwert der angegebenen experimentellen Ungenauigkeiten.



Wie den Tabellen 3.5 und A.3.6 zu entnehmen ist, sind die W3-Ionisierungspotenziale für CN, CH<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO und CS im Vergleich zu W2 signifikant verbessert; alle diese Systeme weisen einen gewissen Anteil von statischer Korrelation auf. P<sub>2</sub> und NH<sub>2</sub> sind sowohl mit W2 als auch W3 schlecht beschrieben, wobei der Fehler nicht offensichtlich ist. Möglicherweise ist hier das Experiment auch ungenau. Allgemein erhalten wir mit W3 eine 25%ige Verbesserung für den RMS-Fehler und eine 36%ige Verbesserung für die mittlere Fehler für Ionisierungspotenziale. Elektronenaffinitäten sind normalerweise schwieriger zu berechnen, da sie besondere Anforderungen sowohl an den Basissatz als auch an die Methode stellen:<sup>253</sup> Aus diesem Grund fällt der Unterschied der Fehlerquadrate zwischen W2 und W3 mit 57% größer aus als bei den Ionisierungspotenzialen. In vielen Fällen liegt W3 innerhalb der angegebenen experimentellen Ungenauigkeit.

Für die experimentellen Referenzwerte wurde die W2-Validationsveröffentlichung herangezogen,<sup>85</sup> wobei alle Werte von vornherein durch die Nullpunktsschwingungen, die durch anharmonische Kraftfeldberechnungen erhalten wurden, korrigiert sind. Der größte Fehler von W2 und die größte Verbesserung von W3 in Tabelle 3.6. ist für Ozon festzustellen, da es Multireferenzcharakter besitzt. Somit ist CCSDTQ in gewisser Hinsicht in der Lage, Systeme mit statischer Korrelation korrekt wieder zu geben; ähnlich verhält es sich mit N<sub>2</sub>O und NO<sub>2</sub>. Die diatomaren Moleküle F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO und N<sub>2</sub>, für die eine sehr geringe experimentelle Ungenauigkeit vorliegt, werden mit W3 weitaus genauer als mit W2 beschrieben. Vergleichen wir die mittlere Fehler von W3 mit dem Mittelwert der angegebenen experimentellen Ungenauigkeiten, erhalten wir, wenn wir die Moleküle SO<sub>2</sub>, OCS und ClCN aus der Statistik entfernen, einen nahezu identischen Wert. Für Moleküle der dritten Reihe ist möglicherweise die post-CCSD(T) Core-Valenzkorrelation für den großen Fehler verantwortlich, da besonders diese Moleküle durch W3 schlechter (auch die Ionisierungspotenziale und Elektronenaffinitäten) beschrieben werden. Die anderen getesteten Varianten von W3, W3A und W3K unterscheiden sich darin, dass in W3A der ANO431 Basissatz aus Tabelle 3.2 verwendet, wobei in W3K die CCSD-Valenzkorrelation mit I<sup>-3</sup> und I<sup>-5</sup> analog zu Tabelle 3.4 extrapoliert wird. In beiden Fällen kommt es zu keiner signifikanten Verbesserung. Um den verbleibenden Fehler zu untersuchen, wird auf der rechten Seite von Tabelle 3.6 versucht, die Rechnungen für sehr kleine Systeme weiter zu optimieren, indem die besten Rechnungen, die wir in den Tabellen 3.1 bis 3.4 gemacht haben, verwendet werden: Die CCSDT-CCSD(T)-Differenz wird durch eine cc-pV(T,Q)Z Basissatzextrapolation erhalten, die Core-Valenzkorrelation durch CCSD(T)/cc-pwC(T,Q)Z, die Hartree-Fock und CCSD Energien durch aug'-cc-pV(5,6)Z, die CCSD(T)-CCSD-Differenz durch eine cc-pV(Q,5)Z Extrapolation und die CCSDTQ-CCSDT-Differenz wahlweise durch einen skalierten cc-pVTZ Basissatz (W4A) oder durch eine cc-pV(D,T)Z-Extrapolation (W4B). Überraschenderweise ist die Verbesserung, die erzielt wird, jedoch nur marginal. W4A und W4B haben kaum einen besseren RMS-Fehler als W3, was aber auch an der Genauigkeit der experimentellen Daten liegen mag.

Eine andere Möglichkeit besteht in den Effekten, die nicht betrachtet wurden, wie zum Beispiel CCSDTQ5-CCSDTQ; nichtadiabatische Effekte (die mit der Diagonalen Born-Oppenheimer-Korrektur errechnet werden können), wobei von den berechneten Molekülen der größte Effekt für H<sub>2</sub>O von 0.4 kcal/mol zu finden ist<sup>254-258</sup>; die bereits erwähnten post-CCSD(T) Effekte in der Core-Valenzkorrelation; relativistische Effekte, die über die Skalarrelativistik hinausgehen; die Geometrie, die mit CCSD(T)/aug'-cc-pVQZ berechnet wurde.

Wenige Jahre nach Fertigstellung dieser Übersichten wurde eine neue W4-Methode entwickelt und veröffentlicht,<sup>259</sup> wobei in dieser Methode sowohl die oben benannten Effekte berechnet werden (mit Ausnahme der Referenzgeometrie und der zweikomponentigen relativistischen Effekte), vor allem aber, weil es mittlerweile möglich ist, CCSDT(Q) als wichtigen Zwischenschritt einzufügen<sup>260,261</sup> und es somit nicht erforderlich ist, den Schritt direkt von CCSDT zu CCSDTQ zu gehen. Dies bedeutet wiederum, dass CCSDT(Q) mit größeren Basissätzen berechnet und die Quadruple-Anregungen abgeschätzt werden können. Zusätzlich sind weitere, genauere experimentelle Ergebnisse, die auf Aktiven Thermochemischen Tabellen (ATcT) beruhen, verfügbar;<sup>262-264</sup> es wurde deshalb eine W3.2-Methode vorgeschlagen, die anstatt des zeitaufwändigen CCSDTQ-Schritts CCSDT(Q) verwendet.

## (2) Wasserstoffverbrückte Dimere

Es stellt sich die Frage, wie groß die post-CCSD(T) Effekte für intermolekulare Wechselwirkungen sind. Zu diesem Zweck untersuchen wir Wasserstoffbrücken (die zu den stärksten intermolekularen Wechselwirkungen gehören), auch zwischen geladenen Systemen. Hier bietet sich am ehesten eine Situation, die der Stärke einer kovalenten Bindung entspricht. Die untersuchten wasserstoffverbrückten Dimere mit je einem Donor- und einem Akzeptormolekül sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Davon sind insgesamt fünf Systeme geladen, drei negativ und zwei positiv. Die Stärke der Wasserstoffbrücken variiert mit einem Faktor von 20 zwischen ca. 7 (COHF) und 140 kJ/mol ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) (für CCSD(T)). Im Vergleich dazu hat beispielsweise  $\text{H}_2$  eine Atomisierungsenergie von 432 kJ/mol, CO 1073 kJ/mol und  $\text{F}_2$  lediglich 154.55 kJ/mol, was nahezu im Bereich der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  liegt. Auch sind einige Monomere vorhanden, die einen großen Anteil nicht-dynamischer Korrelation besitzen, wie HCN,  $\text{CN}^-$  und HCC.

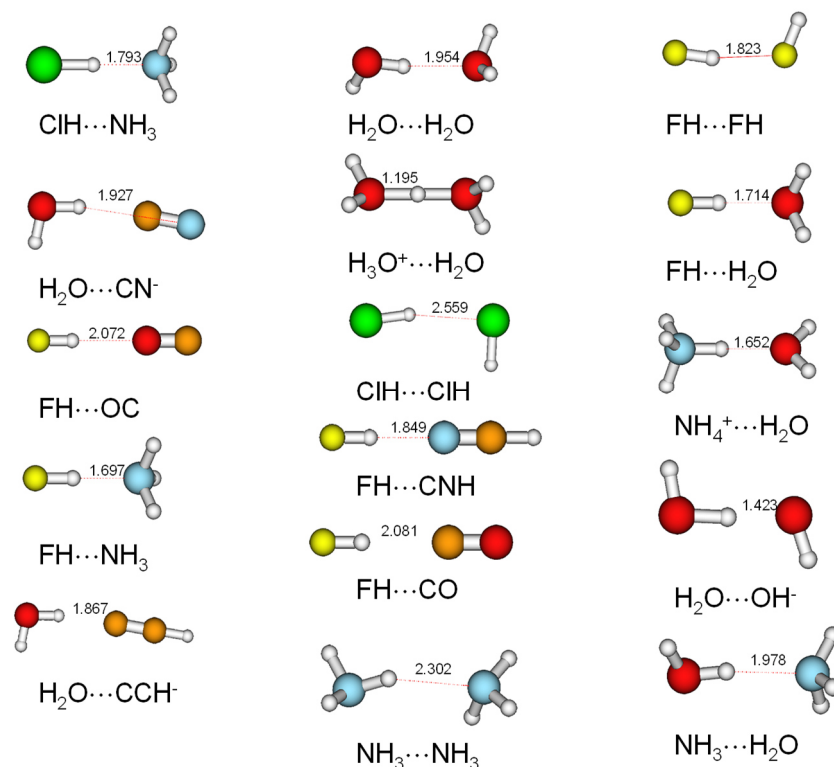


Abbildung 3.1: Die 16 untersuchten wasserstoffverbrückten Moleküle. Die Strukturen wurden mit CCSD(T)/aug-cc-pVQZ optimiert. Die Länge der Wasserstoffbrücken wird in Å angegeben.

Somit stellt sich die Frage, ob wir tatsächlich in der Lage sind, mit CCSD(T) am Basissatzlimit in Regionen für Wechselwirkungsenergien vorzustößen, die einen Fehler unter einer kJ/mol haben. Zunächst müssen wieder die Ausgangswellenfunktionen berücksichtigt werden. Dieses Mal extrapolieren wir (5,6)Z mit  $e^{-\sqrt{l}}$  und benutzen CCSD(T)/aug'-cc-pVQZ optimierte Geometrien; in allen Fällen werden hier auch auf den Wasserstoffatomen diffuse Funktionen verwendet, um noch näher an das Basissatzlimit zu gelangen.

Die Dissoziationsenergie ergibt sich aus (siehe Gleichung 42):

$D_e = -E_{tot}(Komplex) + E_{tot}(Akzeptor) + E_{tot}(Donor)$ $D_{e,relax} = -E_{tot}(Komplex) + E_{mon}(Akzeptor) + E_{mon}(Donor) = D_e - \Delta E_{relax}$ $\Delta E_{relax} = E_{tot}(Akzeptor) + E_{tot}(Donor) - E_{mon}(Akzeptor) - E_{mon}(Donor)$ $D_{e,cpc} = D_e - \Delta E_{BSSE}; \Delta E_{BSSE} \geq 0$ $\Delta E_{BSSE} = E_{tot}(Donor) - E_{tot}(Donor, ghost) + E_{tot}(Akzeptor) - E_{tot}(Akzeptor, ghost)$	(110)
---	-------

Hier haben wir weiterhin die Relaxationsenergie  $\Delta E_{relax}$  eingeführt, die den Unterschied zwischen der Geometrie des Monomers ( $E_{tot}$ ) in der Dimer-Struktur und der Energie des Monomers ( $E_{mon}$ ) ausmacht, wenn dieses alleine optimiert wird. Vor allem für die geladenen Dimere wird diese Energie sehr groß, da in diesen die Dimer-Geometrie stark verzerrt wird. Schon wenn man die Hartree-Fock Energien in Tabelle 3.7 betrachtet, ist erkennbar, dass die Relaxationsenergien für OH·H<sub>2</sub>O und für H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>H<sub>2</sub>O mehr als ein Drittel der Dissoziationsenergien ausmachen.

**Tabelle 3.7: Hartree-Fock Dissoziationsenergien (kJ/mol) der in Abbildung 3.1 gezeigten wasserstoffverbrückten Dimere. Die detaillierte Tabelle mit weiteren Werten und dem aug-cc-pV5Z-Basissatz ist im Anhang (in Tabelle A.3.7) zu finden.<sup>H3</sup>**

	aug-cc-pV6Z		aug-cc-pV(5,6)Z ( $e^{-\sqrt{l}}$ )			
	$\Delta E_{BSSE}$	$\Delta E_{relax}$	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$\Delta E_{BSSE}$	$\Delta E_{BSSE} (I^{-5})$
ClH...NH <sub>3</sub>	0.006	4.49	23.04	23.04	-0.002	-0.008
CN <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	0.003	6.13	53.78	53.78	0.001	-0.004
CO...HF	0.004	2.80	6.82	6.82	-0.001	-0.011
FH...NH <sub>3</sub>	0.004	6.74	46.46	46.47	-0.002	-0.015
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.002	0.70	15.23	15.23	-0.001	-0.007
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	0.002	1.36	18.83	18.83	-0.000	-0.005
H <sub>3</sub> O...H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.004	91.11	213.05	213.05	-0.001	-0.013
HCC...H <sub>2</sub> O	0.003	9.12	65.69	65.69	-0.000	-0.006
(HCl) <sub>2</sub>	0.004	0.31	1.45	1.45	0.001	-0.007
(HF) <sub>2</sub>	0.004	1.24	15.95	15.95	0.002	-0.016
HF...H <sub>2</sub> O	0.004	2.93	31.89	31.90	-0.002	-0.016
HF...HCN	0.005	0.61	25.04	25.05	-0.001	-0.016
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.001	0.29	6.58	6.59	0.000	-0.003
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	0.003	3.69	79.16	79.17	0.000	-0.007
OC...HF	0.004	1.63	7.02	7.02	-0.002	-0.015
OH <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	0.010	276.21	368.10	368.10	0.004	-0.009

Bereits beim Basissatz von 6Z Qualität haben wir einen BSSE von weniger als 0.01 kJ/mol. Durch die Extrapolation ist der maximale BSSE geringer als 0.004 kJ/mol, was bedeutet, dass in Bezug auf Hartree-Fock die Energie vollständig konvergiert ist. Die „alte“ I<sup>-5</sup>-Extrapolation, die für kleinere

Basissätze verwendet wurde (wie TZ,QZ und QZ,5Z Extrapolationen), gibt einen größeren BSSE und somit schlechtere Ergebnisse als beispielsweise der 6Z Basissatz selbst. Dies ist der Grund, warum für sehr große Basissätze in einigen Fällen keine Basissatzextrapolation verwendet wurde. Der RMS BSSE nimmt von 0.1666 kJ/mol für einen QZ Basissatz zu 0.0266 für den 5Z Basissatz zu 0.0045 für den 6Z Basissatz für die untersuchten Systeme ab. Die  $l^5$ -Extrapolation ergibt dort sogar größere Werte von 0.0436 kJ/mol für den extrapolierten (Q,5)Z Basissatz und 0.0108 für (5,6)Z. Die  $e^{-9\sqrt{l}}$ -Extrapolation ermittelt hingegen Werte von 0.0031 für (Q,5)Z und 0.0016 kJ/mol für die (5,6)Z Extrapolation. Interessanterweise ist der BSSE vergleichbar mit den relativen RMS-Fehlerwerten, die für die totalen Energien erhalten werden: 574 und 118  $\mu$ H für QZ,5Z und 5Z,6Z mit  $l^5$  und 129 und 10  $\mu$ H für QZ,5Z und 5Z,6Z für  $e^{-9\sqrt{l}}$ , im Vergleich zu 2032, 316 und 57  $\mu$ H für die nicht extrapolierten QZ, 5Z und 6Z-Werte.<sup>52</sup> Die Konsequenz ist somit weitreichend: Eine „gute“ Basissatzextrapolation minimiert nicht nur den Basissatzfehler für Gesamtenergien, sondern auch den Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE).

In Tabelle 3.8 sind die MP2-extrapolierten Werte zu finden (anstatt CCSD, wie in W2 oder W3), wo im Fall intermolekularer Wechselwirkungen, wie wir später sehen werden, MP2 ähnlich gute Werte ergibt wie CCSD, wenn die Korrelationsenergie mit  $l^3$  extrapoliert wird. Ein Vergleich der Dissoziationsenergien zeigt, wie wichtig die Korrelation in den wasserstoffverbrückten Systemen ist. In einigen Fällen, wie beispielsweise dem HCl-Dimer, erhöht sie die Dissoziationsenergie um einen Faktor von sechs. Interessanterweise erniedrigt sie die reine Dissoziationsenergie für OH $\cdot$ H<sub>2</sub>O in die unrelaxierten Monomere. Der RMS-BSSE ist, wie man erwarten kann, ungleich größer als in der Hartree-Fock Methode und zwar 1.823 kJ/mol für QZ, 1.003 kJ/mol für 5Z und 0.607 kJ/mol für 6Z. Hier ist die Extrapolation ungleich wichtiger- der RMS BSSE von (Q,5)Z ist 0.274 kJ/mol und von (5,6)Z is 0.116 kJ/mol- in diesem Regime wird also mehr als eine einzige Stufe der Drehimpulszahl durch die Basissatzextrapolation gewonnen.

**Tabelle 3.8: MP2 Dissoziationsenergien  $D_e$  (kJ/mol) der in Abbildung 3.1 gezeigten wasserstoffverbrückten Dimere. Die detaillierte Tabelle mit weiteren Werten und dem aug-cc-pV5Z-Basissatz und weiteren Werten ist im Anhang (Tabelle A.3.8) zu finden.<sup>H3</sup>**

	aug-cc-pV6Z		aug-cc-pV(Q,5)Z		aug-cc-pV(5,6)Z		
	$\Delta E_{BSSE}$	$\Delta E_{relax}$	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$\Delta E_{BSSE}$
ClH...NH <sub>3</sub>	0.54	3.38	41.63	41.09	41.04	41.12	-0.07
CN...H <sub>2</sub> O	0.56	3.13	69.85	69.64	69.85	69.66	0.19
CO...HF	0.36	-0.33	5.92	5.67	5.69	5.69	0.00
FH...NH <sub>3</sub>	0.52	2.59	55.60	55.45	55.52	55.49	0.03
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.33	0.15	21.06	20.88	20.95	20.89	0.06
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	0.31	0.41	27.69	27.6	27.66	27.62	0.04
H <sub>3</sub> O...H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.94	76.31	219.31	219.22	219.44	219.24	0.20
HCC...H <sub>2</sub> O	0.56	5.28	83.82	83.58	83.87	83.61	0.26
(HCl) <sub>2</sub>	0.35	0.12	9.73	9.34	9.33	9.33	-0.01
(HF) <sub>2</sub>	0.39	0.08	19.18	18.75	18.78	18.77	0.01
HF...H <sub>2</sub> O	0.51	0.75	37.34	37.03	37.12	37.06	0.05
HF...HCN	0.50	0.62	32.44	32.36	32.44	32.37	0.08
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.15	0.10	13.30	13.29	13.3	13.29	0.01
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	0.45	2.28	88.23	88.10	88.32	88.15	0.17
OC...HF	0.39	-0.08	16.52	16.22	16.22	16.22	0.00
OH...H <sub>2</sub> O	1.53	229.26	338.7	338.13	338.24	338.07	0.17

Eine weitere interessante Beobachtung ergibt sich, wenn die counterpoise-korrigierten ( $D_{e,cpc}$ ) und nicht-counterpoise-korrigierten Werte ( $D_e$ ) betrachtet werden:

Die nicht-korrigierten Werte verhalten sich beispielsweise im Fall von  $\text{ClH}\dots\text{NH}_3$  recht „merkwürdig“ und nicht linear: Für den QZ-Basissatz erhalten wir eine Dissoziationsenergie von 41.45 kJ/mol, für den 5Z-Basissatz einen etwas höheren Wert von 41.49 kJ/mol und für einen 6Z-Basissatz 41.28 kJ/mol. Dementsprechend sind die extrapolierten Werte 41.63 kJ/mol [(Q,5)Z] und 41.04 kJ/mol [(5,6)Z].

Strikt monoton konvergent hingegen verhalten sich die cp-korrigierten Werte in Tabelle 3.9, die nicht nur bereits für den (Q,5)Z basissatzextrapolierten Wert extrem genau sind, sondern auch suggerieren, dass wir dort viel näher am Basissatzlimit sind, als es die RMS-Werte des BSSE aussagen. So unterscheiden sich die cp-korrigierten, extrapolierten (Q,5)Z- und (5,6)Z-Werte lediglich mit einem RMS von 0.03 kJ/mol - mit einem Maximalwert von 0.09 kJ/mol im Vergleich zum RMS BSSE Wert von 0.116 kJ/mol mit einem Maximalwert von 0.26 kJ/mol - was einen Faktor von mehr als drei ausmacht! Dies ist umso interessanter, als der Unterschied zwischen den (Q,5)Z- und den (5,6)Z-Werten eine obere Grenze für den verbliebenen Basissatzfehler darstellt, denn der (5,6)Z-Wert ist genauer als der (Q,5)Z-Wert. Die Grundlage dieses Phänomens wurde in Kapitel 2.3 ausführlicher behandelt. Bei großen Basissätzen wird die counterpoise-Korrektur aufgrund der großen Anzahl unbesetzter Orbitale immer genauer. Folglich ist es vor allem für große Basissätze und hochgenaue Berechnungen von intermolekularen Wechselwirkungen sinnvoll, einen cp-korrigierten, extrapolierten Wert zu verwenden.

**Tabelle 3.9: CCSD(T) Dissoziationsenergien (kJ/mol) der in Abbildung 3.1 gezeigten wasserstoff-verbrückten Dimere. In der rechten Spalte befindet sich der schließlich erhaltene, beste CCSD(T)-Wert am Basissatzlimit.  $\Delta\text{MP2}[(5,6)\text{Z}]$  ist die im Text erwähnte Differenz zwischen extrapoliertem  $\text{MP2}/(5,6)\text{Z}$  und  $\text{MP2}/(\text{Q},5)\text{Z}$ . Die detaillierte Tabelle mit weiteren Werten ist im Anhang (Tabelle A.3.9) zu finden.<sup>H3</sup>**

	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV(Q,5)Z		$\Delta\text{MP2}[(5,6)\text{Z}]$		CCSD(T) limit
	$\Delta E_{\text{relax}}$	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$D_{e,cpc}$
$\text{ClH}\dots\text{NH}_3$	2.84	37.78	37.56	0.58	-0.03	37.59
$\text{CN}\dots\text{H}_2\text{O}$	3.01	68.14	68.19	0.00	-0.01	68.2
$\text{CO}\dots\text{HF}$	-0.07	7.34	7.28	0.23	-0.02	7.30
$\text{FH}\dots\text{NH}_3$	2.81	54.86	54.96	0.07	-0.04	54.99
$(\text{H}_2\text{O})_2$	0.14	21.02	21.01	0.11	0.00	21.01
$\text{H}_2\text{O}\dots\text{NH}_3$	0.41	27.20	27.25	0.03	-0.01	27.27
$\text{H}_3\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}^+$	76.96	217.89	218.17	-0.13	-0.01	218.18
$\text{HCC}\dots\text{H}_2\text{O}$	5.23	81.52	81.52	-0.05	-0.03	81.55
$(\text{HCl})_2$	0.03	8.44	8.24	0.40	0.00	8.24
$(\text{HF})_2$	0.14	19.47	19.26	0.40	-0.02	19.28
$\text{HF}\dots\text{H}_2\text{O}$	0.84	37.26	37.21	0.22	-0.03	37.24
$\text{HF}\dots\text{HCN}$	0.44	31.30	31.43	-0.01	-0.01	31.45
$(\text{NH}_3)_2$	0.07	13.15	13.21	0.00	0.00	13.21
$\text{NH}_4^+\dots\text{H}_2\text{O}$	2.13	87.42	87.48	-0.09	-0.04	87.52
$\text{OC}\dots\text{HF}$	0.03	14.96	14.86	0.30	0.00	14.86
$\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$	222.08	332.64	332.72	0.46	0.06	332.67

Als nächster Schritt wird wahlweise die Differenz zwischen CCSD(T) und MP2 zu dem basissatz-extrapolierten, besten MP2-Wert, der erhalten wurde, addiert, oder es wird eine MP2-Basisatzkorrektur verwendet. Diese ist für die besten, erhaltenen cp-korrigierten (5,6)Z-(Q,5)Z-MP2-Werte extrem klein, und beide Ansätze ergeben das gleiche Resultat. Da diese Basisatzkorrektur sehr klein ist, können wir davon ausgehen, dass der verbliebene RMS-Fehler weitaus geringer als 0.09 kJ/mol ist, auch wenn die Korrektur von MP2 (wobei der Anteil von Hartree-Fock dort 0.015 kJ/mol, also rund ein Viertel beträgt) und nicht von CCSD(T) stammt.

Die CCSD(T)-Dissoziationsenergien sind beim Vergleich der Werte in den Tabellen 3.8 und 3.9 in fast allen Fällen geringer als bei MP2. Dies spiegelt sich auch im RMS-BSSE wider, der mit 1.46 (QZ), 0.68 (5Z) und 0.13 [(Q,5)Z] kJ/mol nahezu um die Hälfte geringer als der von MP2 ausfällt. Auch hier wurde die Korrelationsenergie mit  $I^{-3}$  extrapoliert und zu der (Q,5)Z extrapolierten Hartree-Fock Energie addiert. Die Relaxationsenergie ist in nahezu allen Fällen positiv, nur für COHF leicht negativ, was darauf zurückzuführen ist, dass zu dieser Optimierung ein aug'-cc-pVQZ Basissatz ohne diffuse Funktionen auf den Wasserstoffatomen herangezogen wurde. Wie groß der Fehler ist, der mit dieser Methode am Basissatzlimit gemacht wird, soll im nächsten Schritt herausgefunden werden.

**Tabelle 3.10: CCSDT-CCSD(T)-Differenzen  $\Delta$ CCSDT (in kJ/mol) für die verschiedenen Dissoziationsenergien. Die Akronyme pVXZ und apVXZ stehen jeweils für die cc-pVXZ- und aug-cc-pVXZ-Basissätze.<sup>H3</sup>**

$\Delta$ CCSDT	pVDZ	apVDZ	pVTZ	pV(D,T)Z	apVTZ	apV(D,T)Z	pVQZ	pV(T,Q)Z
CIH...NH <sub>3</sub>	-0.033	-0.063	-0.162	-0.217	-0.143	-0.177	-0.191	-0.212
CN...H <sub>2</sub> O	-0.089	0.371	-0.148	-0.173	-0.719	-1.178	-0.149	-0.150
CO...HF	-0.048	-0.048	-0.043	-0.041				
FH...NH <sub>3</sub>	-0.021	-0.020	-0.063	-0.080				
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-0.010	-0.044	-0.038	-0.050	-0.029	-0.023	-0.046	-0.052
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	-0.010	-0.025	-0.055	-0.073				
H <sub>3</sub> O...H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	-0.033	-0.099	-0.131	-0.172	-0.113	-0.119	-0.150	-0.165
HCC...H <sub>2</sub> O	-0.120	-0.032	-0.201	-0.235	-0.000	0.014		
(HCl) <sub>2</sub>	0.013	0.006	-0.041	-0.064				
(HF) <sub>2</sub>	-0.004	-0.055	-0.024	-0.032	-0.016	-0.000	-0.027	-0.029
HF...H <sub>2</sub> O	-0.025	-0.067	-0.051	-0.062				
HF...HCN	-0.046	-0.014	-0.049	-0.051				
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.009	-0.007	-0.030	-0.047	-0.025	-0.033	-0.040	-0.048
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	0.007	-0.030	-0.040	-0.060				
OC...HF	0.092	0.112	0.039	0.016				
OH...H <sub>2</sub> O	-0.010	-0.153	-0.217	-0.304	-0.105	-0.084	-0.273	-0.313

Daher betrachten wir wie in W3 die post-CCSD(T)-Korrelation in Tabelle 3.10: Hier müssen sehr kleine Basissätze ohne cp-Korrekturen verwendet werden, da die letzteren für kleine Basissätze mitunter sogar schlechtere Ergebnisse liefern. Sowohl für die drei Dimere (HF)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> und (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als auch für die Fälle, in denen die cc-pV(D,T)Z-extrapolierten CCSDT-CCSD(T)-Differenzen größer als 0.1 kJ/mol sind, wurden größere Basissätze verwendet. Allgemein scheinen, wie bei der W3-Methode, diffuse Funktionen kaum eine Verbesserung zu bringen, im Gegenteil. Beispielsweise stimmen für OH·H<sub>2</sub>O die extrapolierten cc-pV(D,T)Z-Werte mit den cc-pV(T,Q)Z-Werten gut überein, wobei die aug-cc-pV(D,T)Z-Werte davon relativ stark abweichen. Ähnlich verhält es sich für CN·H<sub>2</sub>O. Dies mag daran

liegen, dass die Methode vor allem für die diffusen Basisfunktionen in Kombination mit den Anionen sehr schlecht konvergiert, und es möglicherweise lineare Abhängigkeiten in den Basissätzen gab. Auch kann es sein, dass die Basissätze in diesem Fall nicht für die sehr geringen Unterschiede bei sehr hohen Anregungen ausbalanciert sind. Die Unterschiede zwischen CCSDT und CCSD(T) sind jedenfalls im Bereich unter 0.4 kJ/mol, wenn auch nicht vergleichbar mit dem Restfehler, der durch die Basissätze erhalten wird.

Wie bei der W3-Methode werden diese Effekte wiederum durch die höheren Anregungen kompensiert, was in Tabelle 3.11 ersichtlich ist. Auch für die CCSDT(Q)-CCSDT-Differenz ergeben sich sehr kleine Werte, wobei die Dissoziationsenergien im Gegensatz zu der CCSDT-CCSD(T)-Differenz größtenteils in ihren Absolutwerten erhöht werden, was auf die Fehlerkompensation von CCSD(T) zurückzuführen ist.

**Tabelle 3.11: CCSDT(Q)-CCSDT-Differenzen  $\Delta$ CCSDTQ (in kJ/mol) für die verschiedenen Dissoziationsenergien. Die Akronyme pVXZ und apVXZ stehen jeweils für die cc-pVXZ- und aug-cc-pVXZ-Basissätze. In der rechten Spalte sind die Summen der Post-CCSD(T) Valenzkorrelation angegeben (Summe der Tabellen 3.10, 3.11 und A.3.10).<sup>H3</sup>**

$\Delta$ CCSDTQ	pVDZ	apVDZ	pVTZ	pV(D,T)Z	1.1-pVTZ	Post-CCSD(T) (Summe)
ClH...NH <sub>3</sub>	0.155	0.149	0.223	0.251	0.245	0.018
CN <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	0.395	-0.153	0.423	0.435	0.465	0.261
CO...HF	0.025	-0.001	0.053	0.064	0.058	-0.000
FH...NH <sub>3</sub>	0.103	0.033	0.115	0.120	0.126	0.022
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.059	0.013	0.074	0.080	0.081	0.016
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	0.082	0.050	0.109	0.121	0.120	0.035
H <sub>3</sub> O...H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.208	0.078	0.188	0.179	0.207	-0.004
HCC...H <sub>2</sub> O	0.321	0.215	0.348	0.360	0.383	0.077
(HCl) <sub>2</sub>	0.039	0.059	0.077	0.092	0.084	-0.024
(HF) <sub>2</sub>	0.026	0.011	0.046	0.054	0.050	0.016
HF...H <sub>2</sub> O	0.073	0.002	0.82	0.085	0.090	0.006
HF...HCN	0.040	0.001	-0.104	-0.165	-0.115	-0.249
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.059	0.037	0.080	0.089	0.088	0.033
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	0.090	-0.018	0.082	0.078	0.090	0.003
OC...HF	0.070	0.048	0.108	0.124	0.119	0.129
OH <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	0.403	0.017	0.373	0.360	0.41	-0.030

In der W4-Theorie wurde in erster Näherung vorgeschlagen, eine skalierte cc-pVTZ CCSDT(Q)-CCSDT - Energiedifferenz anstatt einer cc-pV(D,T)Z-Energiedifferenz zu verwenden; beide Werte sind jedoch relativ dicht beieinander.

Alle weiteren Effekte sind nahe null (siehe Tabelle A.3.10), und vor allem in Fällen wie den geladenen Systemen OH<sup>-</sup>H<sub>2</sub>O und H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>H<sub>2</sub>O heben sich die relativ gesehen großen Differenzen in den Tabellen 3.10 und 3.11 auf. Lediglich CN<sup>-</sup>H<sub>2</sub>O, OCHF und HFHCN haben noch einen post-CCSD(T)-Valenzkorrelationseffekt, der größer als 0.08 kJ/mol ist. Dies ist nicht überraschend, da das Cyanid-Anion bzw. HCN den größten Anteil an nicht-dynamischer Korrelation besitzt. Da es sich jedoch hier um einen intrinsisch sehr kurzreichweitigen Effekt handelt, ist der allgemeine Einfluss weitaus geringer, als man erwarten würde.

Auch die Core-Valenzeffekte sind eigentlich sehr kurzreichweitig, stellen aber die größten Werte dar, die durch die Verwendung von Valenz-CCSD(T) nicht berücksichtigt werden: Während die Diagonal-Born-Oppenheimer-Korrekturen (DBOC) alle kleiner als 0.12 kJ/mol sind (trotz vieler Wasserstoffatome, die sich zusätzlich in relativ flachen Potenzialen befinden), ist die Core-Valenzkorrektur in den meisten Fällen größer als 0.15 kJ/mol. Dies ist in Tabelle 3.12 demonstriert. Während die Core-Valenzkorrektur und die DBOC-Korrektur in allen Fällen die Dissoziationsenergie in absoluten Werten größer machen, gehen die skalarrelativistischen Effekte in die andere Richtung. Das beste Beispiel hierfür sind die Dimere, die HCl beinhalten, wo die skalarrelativistische Korrektur relativ groß ist, die relativistischen Effekte und Core-Valenz-CCSD(T) sich jedoch nahezu aufheben.

**Tabelle 3.12: Diagonale Born-Oppenheimer Korrektur (DBOC) mit CCSD/aug-cc-pVDZ, Core-Valenz-Coupled-Cluster mit CCSD(T)/aug-cc-vpVC(T,Q)Z und skalarrelativistische Effekte mit CCSD(T)/aug-cc-pV(T,Q)Z-DK berechnet in kJ/mol. Weitere Basissätze sind im Anhang (A.3.11) zu finden.**<sup>H3</sup>

	DBOC	Core-Valenz CCSD(T)	Skalarrel. Effekte
ClH...NH <sub>3</sub>	0.112	0.388	-0.402
CN...H <sub>2</sub> O	0.051	0.296	-0.023
CO...HF	0.021	-0.093	-0.057
FH...NH <sub>3</sub>	0.107	0.388	-0.090
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.063	0.133	-0.054
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	0.070	0.152	-0.041
H <sub>3</sub> O...H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.123	0.419	-0.152
HCC...H <sub>2</sub> O	0.055	0.391	-0.068
(HCl) <sub>2</sub>	0.024	0.255	-0.328
(HF) <sub>2</sub>	0.052	0.040	-0.060
HF...H <sub>2</sub> O	0.093	0.189	-0.111
HF...HCN	0.061	0.243	-0.101
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.039	0.085	-0.013
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	0.123	0.310	-0.131
OC...HF	0.033	0.119	-0.040
OH...H <sub>2</sub> O	0.061	0.202	-0.069

Mit kleinen Basissätzen wird die Core-Valenzkorrektur eher unterschätzt, die Ergebnisse des MTSmall-Basissatzes, der in W2 verwendet wird, sind nahe an den aug-cc-pwCVTZ-Ergebnissen in Tabelle 3.12; auf der anderen Seite sind die relativistischen Effekte, wenn diese mit dem Darwin/mass-Velocity Term und einem MTSmall-Basissatz abgeschätzt werden, größtenteils kleiner. Allgemein sind die Abschätzungen mit den kleinen Basissätzen jedoch mit einem RMS-Fehler von 0.10 (Relativistik) und 0.11 (Core-Valenzkorrelation) kJ/mol innerhalb der W2-Theorie sehr gut und innerhalb der Fehlerbalken, wobei aber erwähnt werden muss, dass die Effekte generell lediglich einen RMS-Einfluss von 0.075 kJ/mol (DBOC), 0.151 kJ/mol (Relativistik) und 0.261 kJ/mol (Core-Valenzkorrektur) und 0.099 kJ/mol (post-CCSD(T)-Valenzkorrelation) besitzen.



**Tabelle 3.13: Dissoziationsenergien verschiedener W1- und W2-Methoden im Vergleich zum MP2- und CCSD(T)-Basissatzlimit (cbs) und den besten Rechnungen in kJ/mol. +rel+cv bedeutet, dass relativistische, als auch core-Valenzeffekte berücksichtigt werden, damit die einzelnen Methoden vergleichbar bleiben, während (cp) die counterpoise-Korrektur beinhaltet. W2(aug-aug') ist die Differenz, die die W2 Methode ergibt, wenn diffuse Funktionen auf den Wasserstoffatomen verwendet werden.<sup>H3</sup>**

	MP2/cbs +rel+cv	W1	W1(cp)	W2	W2 (aug')	W2(aug)- W2(aug')	W2(cp)	CCSD(T)/cbs +rel+cv
ClH...NH <sub>3</sub>	37.74	35.34	35.07	34.95	35.02	-0.07	34.73	34.81
CN <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	66.52	65.35	65.05	65.07	64.55	0.52	65.11	65.15
CO...HF	6.02	7.58	7.22	7.21	7.08	0.13	7.19	7.26
FH...NH <sub>3</sub>	52.90	52.91	52.17	52.09	52.11	-0.02	52.23	52.30
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	20.74	21.08	20.96	20.88	20.84	0.04	20.90	20.91
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	27.20	27.06	26.95	26.84	26.82	0.02	26.91	26.93
H <sub>3</sub> O...H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	142.93	141.90	141.11	141.08	141.16	-0.08	141.34	141.46
HCC...H <sub>2</sub> O	78.33	76.73	76.47	76.53	76.37	0.16	76.54	76.59
(HCl) <sub>2</sub>	9.21	8.39	8.30	8.37	8.26	-0.11	8.23	8.24
(HF) <sub>2</sub>	18.69	19.46	19.16	19.23	19.10	0.13	19.11	19.13
HF...H <sub>2</sub> O	36.32	36.96	36.39	36.39	36.35	0.04	36.39	36.44
HF...HCN	31.75	31.96	31.08	30.94	30.93	0.01	31.09	31.08
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13.19	15.70	15.74	13.11	13.15	-0.04	13.17	13.17
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	85.86	85.76	85.54	85.41	85.43	-0.02	85.49	85.55
OC...HF	16.30	15.19	14.91	14.99	14.77	0.22	14.95	14.97
OH...H <sub>2</sub> O	108.81	111.58	110.15	110.27	110.32	-0.05	110.26	110.66
RMS-CCSD(T) Limit	1.239	0.774	0.667	0.168	0.228		0.112	
RMS- alle Effekte	1.215	0.758	0.687	0.261	0.376		0.218	0.169

Zusammen mit den Basissatzeffekten erhalten wir die Genauigkeit von W1, W2, W3 und den W4-Methoden. In Tabelle 3.13 sind diese Werte zunächst mit den besten, erhaltenen Dissoziationsenergien und den besten CCSD(T)-Energien verglichen.

MP2 am Basissatzlimit gibt für die Wasserstoffbrücken relativ geringe RMS-Fehler, auch wenn schwach gebundene Systeme wie COHF, OCHF und das HCl-Dimer nicht sonderlich gut beschrieben werden und die Methode hohe Relativfehler aufweist (siehe Tabelle 3.13). Dennoch ist der RMS Fehler lediglich 50% höher als der von W1, was ein recht überraschendes Ergebnis ist. Wie bereits erwähnt, ist der RMS-Fehler im Vergleich zum CCSD(T)-Basissatzlimit für W1 für die cp-korrigierte Energie (hier wurden nur die Valenzbasissätze cp-korrigiert) und die nicht-cp-korrigierte Energie recht ähnlich. Bei höheren Basissätzen, die für die W2-Methode verwendet werden, ist der Unterschied ca. 50% im Vergleich zum CCSD(T)-Basissatzlimit. Hier spielen dann jedoch die anderen Effekte eine Rolle, so dass der Unterschied im RMS-Fehler zu der besten Methode nur noch 17% ist. Wichtiger ist hier der Effekt, diffuse Funktionen auf den Wasserstoffatomen zu verwenden, was für eine sehr hohe Genauigkeit, vor allem für die Anionen - CN<sup>-</sup>H<sub>2</sub>O gibt eine Abweichung von 0.5 kJ/mol - ratsam erscheint. Der RMS-Fehler, den wir für die verschiedenen W1- und W2-Methoden vorfinden, liegt im Bereich von 0.7 bis 0.25 kJ/mol. Dieser RMS-CCSD(T)-Fehler am Basissatzlimit verändert sich lediglich geringfügig von 0.22 auf 0.27 kJ/mol im Vergleich zu der besten Rechnung, wenn wir die relativistischen Effekte und Core-Valenzeffekte vernachlässigen. Das wiederum bedeutet, wenn wir eine Rechnung für intermolekulare Wechselwirkungen durchführen und lediglich CCSD(T)

betrachten, einen sehr geringen Fehler - weit unter einem kJ/mol- für die restlichen elektronischen Effekte.

**Tabelle 3.14: Dissoziationsenergien verschiedener W3- und W4-Methoden im Vergleich zum den allerbesten Rechnungen, die durchgeführt wurden in kJ/mol.<sup>H3</sup>**

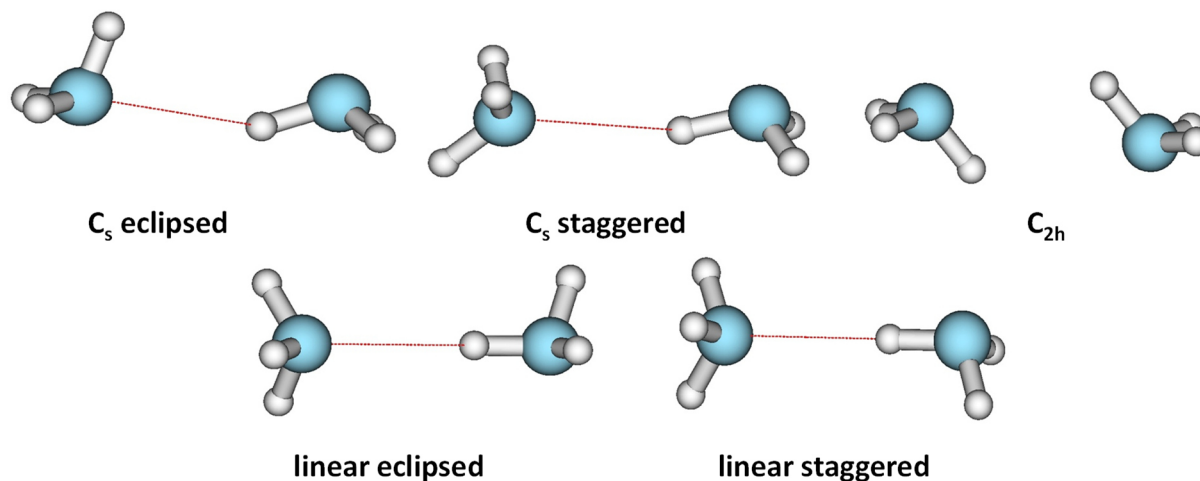
	CCSD(T)/cbs +rel+cv	W3	W3.2 <sup>259</sup>	W4lite <sup>259</sup>	W4	W4(cp)	beste Rechnung
ClNH <sub>3</sub>	34.75	34.90	35.00	35.08	34.38	34.77	34.77
CNH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	65.18	65.31	65.36	65.77	65.66	65.73	65.75
COHF	7.37	7.17	7.22	7.21	7.03	7.23	7.23
FH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	52.18	52.12	52.23	52.63	52.41	52.62	52.68
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	20.87	20.89	20.96	21.12	20.92	21.03	21.02
H <sub>2</sub> ONH <sub>3</sub>	26.86	26.85	26.92	27.11	26.98	27.07	27.07
H <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	141.23	141.12	141.24	141.51	141.44	141.60	141.58
HCCH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	76.32	76.65	76.69	76.90	76.84	76.83	76.79
(HCl) <sub>2</sub>	8.21	8.35	8.37	8.24	7.90	8.10	8.11
(HF) <sub>2</sub>	19.14	19.22	19.27	19.36	18.96	19.17	19.18
HFH <sub>2</sub> O	36.40	36.39	36.49	36.71	36.38	36.58	36.57
HFHCN	31.00	30.90	30.99	31.17	30.86	31.00	31.15
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13.14	13.12	13.16	13.28	13.23	13.28	13.28
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	85.40	85.45	85.55	85.78	85.86	85.69	85.71
OCHF	14.83	15.08	15.11	15.11	14.85	15.06	15.06
OHH <sub>2</sub> O	110.59	110.37	110.47	110.72	110.35	110.78	110.74
RMS - alle Effekte	0.227	0.226	0.223	0.114	0.213	0.044	

Wenn wir die verschiedenen Effekte noch genauer beschreiben, wird erwartungsgemäß auch die Methode genauer, wobei sich W4 dann lediglich in der Beschreibung der relativistischen Effekte und der des Basissatzlimits von unserer besten Rechnung unterscheidet (siehe Tabelle 3.14), die alle weiteren Beiträge berücksichtigt. Dennoch haben wir einige Effekte vernachlässigt, wie den Effekt der Geometrien auf die Energien, und für die intermolekularen Wechselwirkungen im Vergleich zum Experiment die Nullpunktsschwingungen und auch mögliche thermische Effekte. Relativistische Spin-Orbit-Effekte und post-CCSD(T)-Core-Valenzkorrekturen sind sicherlich eine Größenordnung kleiner als die jeweiligen bereits berücksichtigten skalarrelativistischen relativistischen Effekte und die post-CCSD(T)-Valenzkorrelationseffekte. Sie liegen zwischen 0.02 und 0.005 kJ/mol. In diesem Bereich wird auch der Fehler unserer besten Methode zu finden sein, also im Bereich von 0.01 kcal/mol, 0.05 kJ/mol, 0.0005 eV oder 4 cm<sup>-1</sup>. Die zu bestimmenden Effekte sind im Vergleich dazu bis zu 3000 Mal so groß wie der somit erhaltene Fehler, was bedeutet, dass der relative Fehler unter 0.1% für die hier betrachteten kleinen Moleküle liegt.

### **(3) Das Ammoniak-Dimer: Genauere Betrachtung**

Solche Effekte lassen sich beobachten, wenn wir die relativen Energien von verschiedenen Strukturen analysieren, beispielsweise die des Ammoniak-Dimers. Am CCSD(T)-Basissatzlimit weicht die Energie für die Minimumsstruktur um lediglich 0.13 kJ/mol von der besten, durchgeführten Rechnung ab. Das Ammoniak-Dimer in Abbildung 3.2 hat nämlich die interessante Eigenschaft, verschiedene Minimum-Konformationen zu besitzen, die extrem nahe, d. h. wenige Wellenzahlen, auseinander liegen: Es hat zwei lineare, zwei C<sub>s</sub>- (jeweils staggered und eclipsed) und eine symmetrische C<sub>2h</sub>-Konfiguration, die

experimentell bestimmt wurden,<sup>265-271</sup> wobei die  $C_s$ -eclipsed Konfiguration das globale Minimum des Dimers ist.



**Abbildung 3.2:** Die verschiedenen berechneten Strukturen des  $NH_3$ -Dimers. Das Minimum ist die  $C_s$ -eclipsed Konfiguration oben links, der Übergangszustand zwischen den beiden  $C_s$ -Minimumskonfigurationen ist die cyclische, symmetrische  $C_{2h}$ -Konformation oben rechts. Die linearen Strukturen sind zwei weitere Punkte auf der Potenzialfläche, die berechnet wurden.<sup>H1</sup>

Die ersten theoretischen Untersuchungen am Ammoniak-Dimer nahmen entweder die lineare<sup>272-274</sup> oder die symmetrische  $C_{2h}$ -Konfiguration<sup>275-277</sup> als Minimum an, bevor vor allem dynamische Studien am Ammoniak-Dimer mit zwei nicht relaxierten Ammoniak-Strukturen an die experimentellen IR-Frequenzen angeglichen wurden.<sup>278,279</sup> Diese angeglichenen theoretischen Werte ergaben eine Barriere von  $7\text{ cm}^{-1}$  für die cyclische Struktur als Übergangszustand zwischen den beiden  $C_s$ -Strukturen, also etwa  $0.1\text{ kJ/mol}$ . Während MP2-Rechnungen am Basissatzlimit<sup>280</sup> eine Barriere von  $24\text{ cm}^{-1}$  ergaben, war die Barriere von MP4- auf MP2-Geometrien mit  $7.6\text{ cm}^{-1}$  nahe am experimentellen Wert.<sup>281</sup>

Um diese Werte möglichst genau zu bestimmen, wurden alle Geometrien mit CCSD(T)/aug'-cc-pVQZ optimiert und darauf dann W1- und W2-Werte mit und ohne cp-Korrektur berechnet. Für die Barriere zwischen der  $C_s$  eclipsed und der  $C_{2h}$ -Struktur wurden weitere Rechnungen angestellt:

- CCSD(T)-CCSD ergibt lediglich einen Wert von  $0.5\text{ cm}^{-1}$  mit und  $0.7\text{ cm}^{-1}$  ohne cp-Korrektur, was wiederum bedeutet, dass CCSD schon in der Lage ist, die Barriere sehr gut zu beschreiben. Deshalb sind post-CCSD(T)-Korrelationseffekte recht klein.
- Dies wurde durch CCSD(TQ)-CCSD(T) und BD(TQ)-BD(T)-Rechnungen mit einem aug'-cc-pVDZ Basissatz verifiziert, die die Barriere lediglich um  $0.2$  bzw.  $0.3\text{ cm}^{-1}$  erniedrigen.
- Auch CCSDT-CCSD(T)/aug'-cc-pVDZ erniedrigt die Barriere um  $0.2\text{ cm}^{-1}$ .
- Der Unterschied zwischen dem cp-korrigierten W2-Wert und dem CCSD(T)-Basisatzlimit in Tabelle 3.15 beträgt lediglich  $0.07\text{ cm}^{-1}$ .

- Eine weitere Geometrieoptimierung mit MP2/aug'-cc-pV5Z im Vergleich zu MP2/aug'-cc-pV5Z an der MP2/aug'-cc-pVQZ-Geometrie ergab eine Erniedrigung der Minimumsenergie um  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ . Daher sind auch die Geometrierelaxationseffekte sehr gering.

- Die Verwendung von diffusen Funktionen auf den Wasserstoffatomen erniedrigt die Dissoziationsenergie um  $3 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Tabelle 3.15) und ist im Vergleich zu unseren besten Werten etwa  $8 \text{ cm}^{-1}$ , wobei der Effekt auf die Barriere jedoch relativ gering ausfallen sollte.

Dennoch, gerade wegen dieser geringen Unterschiede, gehen wir von einer Genauigkeit von ca. 3 Wellenzahlen für die Barriere aus:

**Tabelle 3.15: Relative Energien für das  $\text{NH}_3$ -Dimer bezogen auf die  $\text{C}_s$ -eclipsed Minimumsstruktur (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der W2-Theorien im Vergleich zu der besten Abschätzung. Die Bindungsenergie von  $\text{C}_s$ -eclipsed ist in kJ/mol angegeben.**

Geometrie	W1 (cp)	W2	W2 (cp)	Beste Abschätzung
$\text{C}_s$ staggered	23.4		23.5	$23 \text{ cm}^{-1}$
$\text{C}_{2h}$	0.7	5.9	2.8	$3.0 \text{ cm}^{-1}$
Linear eclipsed	69.6		67.5	$67 \text{ cm}^{-1}$
Linear staggered	71.8		69.9	$70 \text{ cm}^{-1}$
$\text{C}_s$ eclipsed	13.21	13.15	13.13	13.25 kJ/mol

Da wir mit den Extrapolationsmethoden eine so hohe Genauigkeit erzielen können, sowohl für Atomisierungsenergien als auch für Dissoziationsenergien, und dies gilt im besonderen Maße für intermolekulare Wechselwirkungen, ist es naheliegend, diese Methoden zur Validierung und Anpassung von approximativen Methoden zu verwenden. Eine dieser Methoden ist die Dichtefunktionaltheorie, die wir betrachten wollen:

### 3.1.2 Dichtefunktionaltheorie (HCTH/407+ und BMK)<sup>H1,H4</sup>

#### (1) HCTH/407+

Die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie wurden ausführlich in Kapitel 2.4 behandelt. Für die Entwicklung von Dichtefunktionalen wird hier im Allgemeinen die HCTH/B97- bzw.  $\tau$ -HCTH-Form aus Gleichungen (79) und (83) verwendet. Alle Funktionale, die reine GGA-Funktionale sind und Gleichung (79) verwenden, werden mit dem Akronym HCTH versehen, die Hybridfunktionale mit dem Akronym B97. Die  $\tau$ -HCTH-Funktionale sind meta-GGA Funktionale nach Gleichung (83). Beide Dichtefunktionale sind sogenannte "semiempirische" Dichtefunktionale, in denen die linearen Koeffizienten an bestimmte Testsysteme angepasst werden. Es stellt sich die Frage, inwiefern wir diese linearen Koeffizienten optimieren können, um einzelne Eigenschaften der Funktionale zu verbessern. Weiterhin ist interessant, wie die verbesserten Einzeleigenschaften die Gesamteigenschaften dieser Funktionale beeinflussen- denn gerade schwache intermolekulare Wechselwirkungen beeinflussen die Gesamteigenschaften der Funktionale relativ wenig. Am Ende der Entwicklung stehen dann hoffentlich neue, verbesserte Funktionale mit verbesserten Eigenschaften, wobei wir zusätzlich etwas über die einzelnen Funktionale und deren Entwicklung lernen können. Eine besondere Stellung nimmt die Funktionalform an, denn oft wird die physikalische Grundlage des HCTH-Funktionalen bzw. der B97-Funktionalen übersehen, was daran liegen mag, dass es „aus der Mode“ gekommen ist, sich mit GGA-Funktionalen zu beschäftigen. Bei

genauer Betrachtung von Gleichung (78) ist die physikalische Grundlage des HCTH-Funktional erkennbar, indem wir den Grenzwert der Taylor-Reihe ermitteln:

$e^{-\frac{\mu}{\kappa} s_{\sigma}^2} = 1 - \frac{\mu}{\kappa} s_{\sigma}^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\mu}{\kappa} s_{\sigma}^2 \right)^2 - \frac{1}{6} \left( \frac{\mu}{\kappa} s_{\sigma}^2 \right)^3 + \frac{1}{24} \left( \frac{\mu}{\kappa} s_{\sigma}^2 \right)^4 + \dots$	(111)
--	-------

Deshalb ist das HCTH-Funktional bzw. die Funktionalform des HCTH-Funktional die Taylor-Reihenentwicklung des formal exakten RPBE-Funktional für den Austausch!

Das bedeutet wiederum, dass die Austauschkoefizienten in Tabelle 2.3 wie in Gleichung (111) oszillieren (bzw. das Vorzeichen wechseln) sollten, was sie auch tatsächlich tun. Die Folge ist, dass die „semiempirische Form“ des HCTH-Funktional die exakten Konditionen wieder gibt, die Form ist somit gar nicht wirklich semiempirisch, sondern zeigt, dass lediglich die Koeffizienten an molekularen Eigenschaften, anstatt am enhancement-Faktor gefittet wurden. Daher ist das HCTH-Funktional bzw. seine Form in der Lage, die exakten Konditionen widerzuspiegeln, was der Grund dafür ist, dass diese funktionale Form mittlerweile verwendet wird, um die enhancement-Faktoren wiederzugeben.<sup>282-285</sup>

Nun stellt sich die Frage, ob DFT aufgrund der Tatsache, dass es nicht in der Lage ist, sehr schwache bzw. van-der-Waals Wechselwirkungen korrekt zu beschreiben, überhaupt wasserstoffgebundene Systeme korrekt beschreiben kann. Genauer gesagt ist nicht klar, inwieweit die Dichtefunktionalmethode die verschiedenen wasserstoffverbrückten Systeme *unterbinden* muss, da die van-der-Waals Wechselwirkungen die Dissoziationsenergie erhöhen sollte. Die Funktionale, die diese Systeme zu stark binden, besitzen das Problem, dass jegliche Korrektur den Fehler noch weiter vergrößert. Das resultierende Funktional HCTH/407+, welches so entwickelt wurde, würde heute sicherlich anders optimiert werden, und zwar unter Berücksichtigung von Dispersionskoeffizienten. Dennoch sind die Erkenntnisse, die aus der Entwicklung des Funktional gewonnen werden konnten, immer noch gültig und wichtig.

Da wir es, wie beispielsweise im NH<sub>3</sub>-Dimer, mit sehr schwachen Wechselwirkungen und damit sehr kleinen Energiedifferenzen zu tun haben, sollten diese verschiedenen Systeme eine höhere Gewichtung in der Fit-Prozedur bekommen. Im Allgemeinen wird die Funktion  $\Omega$  optimiert, die sich aus  $n_E$  Energien ( $E^{exakt} - E^{KS}$ ),  $n_G$  Gradienten (hier werden die verbliebenen Gradienten an den Minimumstrukturen betrachtet,  $\frac{\partial E^{KS}}{\partial X} = \frac{\partial E^{KS}}{\partial x,y,z}$ ) und  $n_V$  exakten ZMP-Austauschkorrelationspotenzialen (diese werden zu einem für jedes Potenzial optimierten Wert  $k$  addiert, um die Potenziale vergleichen zu können:  $v^{ZMP} + k - v^{KS}$ ) zusammensetzt:

$\Omega = \sum_m^{n_E} w_m (E_m^{exakt} - E_m^{KS})^2 + \sum_l^{n_G} \sum_X^{x,y,z} w_{l,G} \left( \frac{\partial E_l^{KS}}{\partial X} \right)^2 + \sum_{j,\sigma}^{n_V} w_{j,v} \int (v_{j,\sigma}^{ZMP} + k_{j,\sigma} - v_{j,\sigma}^{KS})^2 \rho_{j,\sigma}^{2/3} dr$	(112)
--	-------

Durch die Optimierung werden dann die linearen Koeffizienten bestimmt. Da es aber sehr schwierig ist, selbst DFT so zum Basissatzlimit zu bringen, dass ein Energieunterschied von 3 cm<sup>-1</sup> für zwei Strukturen, wie beim NH<sub>3</sub>-Dimer, richtig bestimmt wird, musste Gleichung (112) um eine counterpoise-Korrektur erweitert werden:

$$\Omega = \sum_m^{n_E} w_m (E_m^{exakt} - E_m^{KS} - E_m^{BSSE})^2 + \sum_l^{n_G} \sum_X^{x,y,z} w_{l,G} \left( \frac{\partial E_l^{KS}}{\partial X} \right)^2 + \sum_{j,\sigma}^{n_v} w_{j,v} \int (v_{j,\sigma}^{ZMP} + k_{j,\sigma} - v_{j,\sigma}^{KS})^2 \rho_{j,\sigma}^{2/3} dr \quad (113)$$

Außerdem wurde darauf geachtet, dass in den unterschiedlichen Referenzwerten die cp-Korrektur bereits enthalten ist. Im nächsten Schritt müssen die verschiedenen Gewichtungen so optimiert werden, dass das neue Funktional - HCTH/407+ - die Eigenschaft, also die extrem geringe Barriere für  $(\text{NH}_3)_2$ , möglichst genau beschreibt. Letzten Endes ist das Funktional sehr ähnlich dem HCTH/407-Funktional (welches an 407 Molekülen gefittet wurde, siehe Kapitel 2.4.2 und Tabelle 2.3), da nur sehr geringe Energieunterschiede verändert wurden. Dies wiederum lässt darauf schließen, dass schwache Wechselwirkungen vor allem dann, wenn diese durch nicht-lokale Terme dargestellt werden, die Funktionalform und auch deren Genauigkeit für andere Eigenschaften nur wenig beeinflussen.

Keines der bekannten Funktionale ist ohne Dispersionskorrektur in der Lage, die Energiebarrieren und Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Konformeren des  $\text{NH}_3$ -Dimers im Vergleich zur W2(cp)-Referenz aus Tabelle 3.15 korrekt zu beschreiben, wie Tabelle 3.16 entnommen werden kann. Alle Funktionale unterschätzen die Dissoziationsenergie des Ammoniak-Dimers (was auch sein sollte, da die verschiedenen Werte BSSE-korrigiert sind), wobei PBE dem W2(cp)-Wert am nächsten kommt, was einige Autoren dazu verleitete, anzunehmen, dass PBE (bzw. das sehr ähnliche PW91-Funktional) möglicherweise auch langreichweitige Dispersion beschreiben kann:<sup>286</sup>

**Tabelle 3.16: Dissoziationsenergien verschiedener Funktionale (im Vergleich zu den besten Werten für das Ammoniak-Dimer für den counterpoise-korrigierten aug<sup>l</sup>-cc-pVTZ Basissatz.<sup>H1</sup>**

	$C_s$ (eclipsed) $D_e$ (kJ/mol)	$\Delta C_s$ (staggered) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta C_{2h}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta$ linear (eclipsed) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta$ linear (staggered) ( $\text{cm}^{-1}$ )
W2 (cp)	13.13	23.5	2.8	67.5	69.9
CCSD(T)	12.22	18.2	2.8	62.8	63.8
CCSD	11.31	18.4	3.3	60.7	59.4
MP2	12.27	20.3	2.9	71.8	72.7
HF	7.58	12.6	23.6	32.3	34.4
BLYP	9.11	5.7	97.8	36.5	36.4
PBE	13.05	9.2	91.5	42.1	41.4
HCTH/120	9.48	6.2	75.1	31.1	32.4
HCTH/407	11.23	11	27	39	41.1
$\tau$ -HCTH	10.96	5.2	141.8	29.9	29.6
B3LYP	10.18	3.3	76.6	40.2	40.1
B97-1	12.73	11.2	61.1	41.5	41.6
$\tau$ -HCTH hybrid	11.27	9.4	99.9	37.7	37.2

**Tabelle 3.17: Die Koeffizienten des HCTH/407+-Funktional (Gleichung (79)), das entwickelt wurde, um die extrem niedrige Barriere des Ammoniak-Dimers genau zu beschreiben, im Vergleich zum HCTH/407-Funktional. Die Koeffizienten  $c_{\chi\sigma}$  wechseln für HCTH/407 das Vorzeichen (von 0 nach 1, usw.) für HCTH/407+ nicht.<sup>H1</sup>**

Koeffizient	HCTH/407+	HCTH/407	Koeffizient	HCTH/407+	HCTH/407	Koeffizient	HCTH/407+	HCTH/407
$C_{\chi\sigma,0}$	1.08018	1.08184	$C_{\sigma\sigma,0}$	0.80302	1.18777	$C_{\alpha\beta,0}$	0.73604	0.58908
$C_{\chi\sigma,1}$	-0.4117	-0.5183	$C_{\sigma\sigma,1}$	-1.0479	-2.4029	$C_{\alpha\beta,1}$	3.0270	4.4237
$C_{\chi\sigma,2}$	2.4368	3.4256	$C_{\sigma\sigma,2}$	4.9807	5.6174	$C_{\alpha\beta,2}$	-10.075	-19.222
$C_{\chi\sigma,3}$	1.3890	-2.6290	$C_{\sigma\sigma,3}$	-12.890	-9.1792	$C_{\alpha\beta,3}$	20.611	42.572
$C_{\chi\sigma,4}$	-1.3529	2.2886	$C_{\sigma\sigma,4}$	9.6446	6.2480	$C_{\alpha\beta,4}$	-29.418	-42.005

**Tabelle 3.18: Dissoziationsenergien und Energieunterschiede für das Ammoniak-Dimer aus Tabelle 3.16 für verschiedene Funktionale, zusammen mit HCTH/407+, inklusive Dispersion im Vergleich zu den besten Werten. Bei einem Wert von 0.0 in der Spalte  $\Delta C_{2h}$  ist die Minimumstruktur  $C_{2h}$ .<sup>H1</sup>**

	$C_s$ (eclipsed) $D_e$ (kJ/mol)	$\Delta C_s$ (staggered) ( $cm^{-1}$ )	$\Delta C_{2h}$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta$ linear (eclipsed) ( $cm^{-1}$ )	$\Delta$ linear (staggered) ( $cm^{-1}$ )
W2 (cp)	13.13	23.5	2.8	67.5	69.9
HCTH/407+	13.18	18.0	4.0	51.5	53.6
BLYP	9.11	5.7	97.8	36.5	36.4
BLYP+D2	14.57	113.9	0.0	167.6	166.9
BLYP+D3	12.46	-40.0	0.0	4.5	4.5
B3LYP	10.18	3.3	76.6	40.2	40.1
B3LYP+D2	15.22	111.9	0.0	164.8	163.8
B3LYP+D3	13.05	-16.4	0.0	26.8	26.4
PBE	13.05	9.2	91.5	42.1	41.4
PBE+D2	16.29	59.1	0.0	105.6	105.0
PBE+D3	15.08	7.4	66.2	43.1	43.6

Wie in Tabelle 3.17 gezeigt, ist die Alternanz des Vorzeichens der Austauschsterme im HCTH/407+-Funktional aufgehoben. Der Effekt, der durch das Funktional beschrieben wird, ist somit möglicherweise nicht physikalisch, was daher rührt, dass wir etwas in die Funktionalform eingebracht haben, was unter anderem auf die Dispersionsterme zurückzuführen ist. Dennoch ist dieses Funktional in der Lage, die verschiedenen Ammoniak-Dimere korrekt zu beschreiben, wie aus Tabelle 3.18 ersichtlich wird. Der Effekt der Dispersionskorrekturen ist hier relativ groß. Sobald diese dem BLYP- oder dem B3LYP-Funktional hinzuaddiert wurden (wie auch bei PBE+D2), entspricht die symmetrische  $C_{2h}$ -Konfiguration dem globalen Minimum. Die D2-Dispersionskorrektur destabilisiert sowohl die gestaffelte  $C_s$ -Minimumskonfiguration als auch die beiden linearen Konformationen; D3 wiederum macht das genaue Gegenteil: Die linearen und gestaffelten Konformationen werden hier stabilisiert. Deshalb ist nicht klar, welchen Anteil die Dispersionskorrektur beim Ammoniak-Dimer auf die verschiedenen Konformere hat; in diesem Fall ist es möglicherweise besser, überhaupt keine Dispersionskorrektur zu den verschiedenen, untersuchten Funktionalen hinzu zu addieren. Da die Energie des Ammoniak-Dimers in dem Fitsatz enthalten war, nach dem die verschiedenen Dispersionskorrekturen angeglichen wurden, verwundert es ein wenig, dass die meisten Dichtefunktionale inklusive Dispersionskorrektur - speziell inklusive der älteren D2-Korrektur - die Dissoziationsenergie des Ammoniak-Dimers überschätzen.

**Tabelle 3.19: Abstände in Å für verschiedene Funktionale im Vergleich zu den besten Werten für das Ammoniak-Dimer für den aug'-cc-pVTZ-Basissatz.<sup>H1</sup>**

	C <sub>s</sub> (eclipsed) N...H Abstand	C <sub>2h</sub> N...H Abstand	C <sub>s</sub> (eclipsed) HNN Winkel	C <sub>s</sub> (staggered) HNN Winkel
besten Wert	2.31	2.52	20.7	13.2
CCSD(T)	2.294	2.527	16.40	12.43
CCSD	2.331	2.562	16.76	12.39
MP2	2.286	2.520	17.32	13.28
HF	2.541	2.772	13.41	9.69
BLYP	2.341	2.610	9.73	8.55
BLYP+D2	-	2.507	-	13.45
BLYP+D3	-	2.592	-	12.05
PBE	2.249	2.512	9.90	8.47
PBE+D2	-	2.478	-	11.76
PBE+D3	2.234	2.515	11.35	9.63
HCTH/120	2.427	2.736	10.27	8.65
HCTH/407	2.493	2.773	13.71	10.25
τ-HCTH	2.311	2.645	8.40	7.45
B3LYP	2.322	2.573	10.50	8.89
B3LYP+D2	-	2.494	-	13.05
B3LYP+D3	-	2.564	-	11.53
B97-1	2.298	2.555	10.90	9.00
τ-HCTH hybrid	2.269	2.549	9.57	8.24
HCTH/407+	2.493	2.754	16.95	11.33

Aus diesem Grund ist es nicht eindeutig, wie die zu DFT addierten Dispersionssterme den Unterschied zwischen den einzelnen Konfigurationen verändern. Auf alle Fälle wird jedoch die C<sub>2h</sub>-Konfiguration stark begünstigt. Auch die Geometrien von (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind durch die Dispersionswechselwirkungen mit Ausnahme des N...H wasserstoffverbrückten Abstandes, der geringfügig kleiner wird, schlechter beschrieben. Dies ist vor allem wiederum auf die starke Begünstigung der C<sub>2h</sub>-Konfiguration zurückzuführen, wobei nicht ersichtlich ist, ob die Dispersionskorrektur eine Verbesserung bringt. Keines der Funktionale, mit Ausnahme des Funktional, das für diese Eigenschaften angeglichen wurde (HCTH/407+), ergibt eine akkurate Beschreibung der Potentialenergiehyperfläche des Ammoniak-Dimers – ausgenommen davon sind die H...N-Abstände, wie sie in Tabelle 3.19 gezeigt sind. Vor allem der Unterschied in den Abständen zwischen dem globalen C<sub>s</sub>-Minimum und C<sub>2h</sub> wird durch Funktionale mit Dispersionskorrektur unzureichend beschrieben. Dies steht im Gegensatz zu den wellenfunktionsbasierten post-Hartree-Fock Methoden, wie MP2, das sehr gute Resultate liefert. Zwar sind die Energieunterschiede relativ gering, können und werden sich jedoch im molekularen Festkörper aufaddieren und völlig unterschiedliche Geometrien ergeben, wie wir später sehen werden. Deshalb ist dies ein erster Indikator dafür, dass in solchen Fällen wie bei schwach gebundenen Wasserstoffbrücken, die in Systemen wie dem molekularen Festkörper sehr wichtig sind, davon auszugehen ist, dass die post-Hartree-Fock Methoden den Dichtefunktionalmethoden, ob mit oder ohne Dispersionskorrektur, bei weitem überlegen sind.



## (2) BMK (Boese-Martin for Kinetics)

Eine weitere Eigenschaft, die die Dichtefunktionaltheorie zusätzlich zu den schwachen Wechselwirkungen schlecht beschreibt, sind die Übergangszustandsenergien und -geometrien von Reaktionen mit Radikalen, in denen die Elektronendichte stark delokalisiert ist. Diese werden selbst durch gängige Hybridfunktionale wie B3LYP unterschätzt. Andere Funktionale, die mehr als 20% Austausch besitzen, wie mPW1K, unterschätzen wiederum die Dissoziationsenergie und haben allgemein Probleme damit, Grundzustandseigenschaften wie Geometrien und Frequenzen gut zu beschreiben. Dies führt zu dem Dilemma, dass nicht klar ist, welches Funktional für die Beschreibung der Potentialkurve am besten verwendet werden sollte. Das genannte Dilemma ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt.

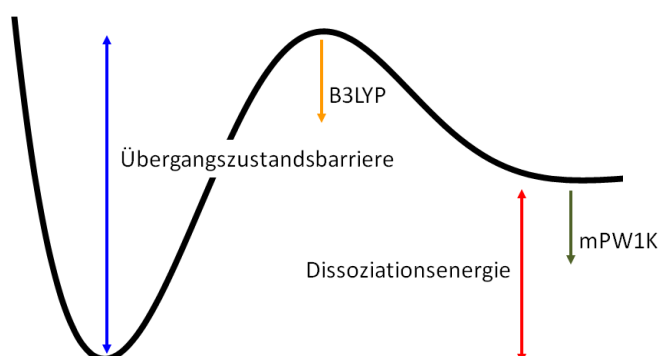


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Probleme, die Funktionale bei der korrekten Beschreibung der Dissoziationskurve einer Reaktion mit einem Radikal besitzen. Während Funktionale wie B3LYP in der Lage sind, Dissoziationsenergien gut zu beschreiben, unterschätzen sie Übergangszustandsbarrieren. Funktionale wie mPW1K sind andererseits in der Lage, Übergangszustandsbarrieren zu beschreiben, unterschätzen jedoch die Dissoziationsenergien von Molekülen.

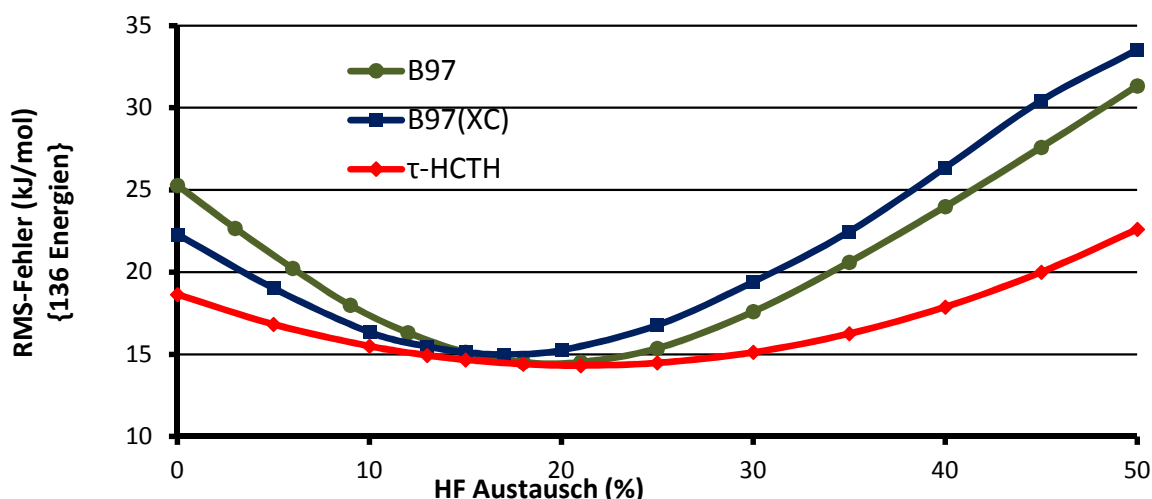


Abbildung 3.4: Die Abhängigkeit der HCTH und  $\tau$ -HCTH bzw. BMK- Form vom exakten Austausch (siehe Gleichung 83), (XC) bedeutet einen zusätzlichen Fit zu Austauschkorrelationspotenzialen für 136 Atomisierungsenergien. Die 136 Atomisierungsenergien sind aus vorhergegangenen Arbeiten übernommen (Referenz D1).<sup>H4</sup>

<sup>D1</sup> Eigene Arbeiten, die bereits in die Doktorarbeit eingeflossen sind, sind auf Seite 223 mit D1-D5 zitiert.

Bei der Entwicklung des  $\tau$ -HCTH-Funktional, in dem der Anteil des Hartree-Fock Austauschs angeglichen werden musste, stellte sich heraus, dass dieses einen geringeren Fehler (für Atomisierungsenergien in dem vorher erwähnten G2-Testsatz) besonders dann besitzt, wenn der Anteil des exakten Austauschs vom „Idealwert“ um 20% abweicht. Daher war das  $\tau$ -HCTH-Hybridfunktional nur eine geringfügige Verbesserung gegenüber B97-1, der Hybrid-Version des HCTH-Funktional. Andererseits zeigte  $\tau$ -HCTH im Vergleich zu HCTH eine Verbesserung von etwa 20%, wenn wir zusätzlich die exakten Austauschkorrelationspotenziale berücksichtigen, ähnlich die dem B97-2 Funktional.<sup>287</sup>

Die Erklärung dieses Phänomens wurde bereits in der Einleitung beschrieben: Eines der ersten Funktionale, das die kinetische Energiedichte beinhaltet, konnte die Energien der Hartree-Fock Methode relativ genau wiedergeben.<sup>169</sup> An sich sollte aufgrund des Austausch-Korrelationsloches dies jedoch nicht das Ziel sein. Dennoch ist die Feststellung an sich schon bedeutend, denn sie ist verbunden mit der Frage, ob Terme, die die kinetische Energiedichte enthalten, tatsächlich exakten Austausch und somit auch ein nicht-lokalisierendes Austauschkorrelationsloch simulieren können. Und genau darauf weist das Ergebnis hin, das wir in Abbildung 3.4 erhalten. Dort ist der RMS-Fehler für 136 Atomisierungsenergien für den G1-Satz als Funktion des Anteils am HF-Austausch für verschiedene Methoden gezeigt.

An dieser Stelle ist ein Rekurs zu den Übergangszuständen angebracht: Wenn ein Funktional mit beispielsweise einem 20%-igem Austausch entwickelt wird, das Terme der kinetischen Energie enthält, ist es vielleicht möglich, dass diese Terme lediglich für Übergangszustände den exakten Austausch zu höheren Werten anheben- oder umgekehrt: Ein Funktional mit mehr als 20%-igem Austausch wird entwickelt und die Terme der kinetischen Energiedichte sind in der Lage, für Grundzustandseigenschaften den nicht-lokalen Anteil der Hartree-Fock Energie zurück zu korrigieren.

Der Ausgangspunkt des unter diesen Voraussetzungen neu zu entwickelnden Funktional ist wiederum die bekannte HCTH-Form, wobei die neuen Terme, welche die kinetische Energie beinhalten, die der  $\tau$ -HCTH-Form entsprechen. Damit wäre, vereinfacht dargestellt, das neue Funktional eine Reparametrisierung des  $\tau$ -HCTH-Funktional, das in der Doktorarbeit entwickelt wurde. Es stellt somit eine völlig neue Funktionalform dar. Dabei fragt sich, wie sich die B97- bzw. HCTH-Form ohne die kinetische Energie verhalten, wenn in den Satz der zu fittenden Eigenschaften Übergangszustandsbarrieren hinzugefügt werden.

Bevor diese Frage geklärt werden kann, müssen wir uns der genauen Berechnung der Übergangszustandsbarrieren an sich widmen. Aus diesem Grund wurden CCSD(T)-Extrapolationsrechnungen auf QCISD(T)/MG3-Geometrien (MG3 ist ein 6-311++G(3d,2f,2df,2p) Basissatz) durchgeführt und mit den vorherigen experimentellen Werten verglichen.<sup>288</sup> Mit wenigen Ausnahmen stimmen die errechneten CCSD(T)-Extrapolationswerte mit den experimentellen Ergebnissen gut überein, wie in Tabelle 3.20 anhand 22 verschiedener chemischer Reaktionen demonstriert wird. Die Fehler der Rechnungen sind hauptsächlich durch post-CCSD(T)-Valenzkorrelationseffekte bestimmt, der Basissatzeffekt ist denkbar klein, wie durch den Unterschied zwischen W1 und W2 erkennbar ist. Die experimentellen Werte andererseits sind vor allem durch die Fehler in den angenommenen Quantenkorrekturen ungenauer. In fast allen Fällen weichen die experimentellen von den theoretischen Werten mit weniger als ein kcal/mol bzw. 10% ab. Die meisten der Reaktionen in der Tabelle 3.20 sind

Radikalreaktionen. Der Übergangszustand ist daher durch das jeweilige Radikal geprägt. Da wir die Reaktionsenergien zusätzlich berechnet haben, ergeben sich für jede Reaktion zwei Übergangszustände, wobei der Fehler in der Reaktionsenergie die Übergangszustandsbarriere beeinflussen kann.

**Tabelle 3.20: W1- und W2-Werte für die Übergangszustandsbarrieren verschiedener Reaktionen in kJ/mol im Vergleich mit dem Experiment. <sup>H4</sup>**

	Barriere der Hinreaktion			Barriere der Rückreaktion		
	W1	W2	Expt.	W1	W2	Expt.
$C_5H_8 \rightarrow C_5H_8^a$	36.8		38.4	36.8		38.4
$C_2H_6+NH \rightarrow C_2H_5+NH_2$	19.35		18.4	9.86		8
$C_2H_6+NH_2 \rightarrow C_2H_5+NH_3$	11.25		10.4	17.93		17.8
$C_2H_6+OH \rightarrow C_2H_5+H_2O$	3.52		3.4	20.49		20.7
$CH_3+H_2 \rightarrow CH_4+H$	11.89	11.89	12.1	14.88	14.92	15
$CH_3+OH \rightarrow CH_4+O$	9		7.8	14.28		13.7
$CH_4+NH \rightarrow CH_3+NH_2$	21.98		22.7	8.95		8.4
$CH_4+NH_2 \rightarrow CH_3+NH_3$	13.92		15.5	16.97		17.9
$CH_4+OH \rightarrow CH_3+H_2O$	6.22		6.7	19.66		20.2
$H_2+Cl \rightarrow H+HCl$	6.97	7.9	8.7	5.62	4.98	5.6
$H_2+F \rightarrow H+HF$		2.31 <sup>b</sup>	1.8			33.2
$H_2+OH \rightarrow H+H_2O$	5.29	5.4	5.7	21.72	21.65	22
$H_2S+H \rightarrow SH+H_2$	3.45	3.62	3.6	17.01	17.14	17.4
$H_2+H \rightarrow H+H_2$	9.6	9.66	9.6	9.6	9.66	9.6
$CH_3OH+H \rightarrow CH_2OH+H_2$	9.64		7.3	15.7		13.8
$CH_3+HCl \rightarrow CH_4+Cl$	1.37		1.8	7.39		7.8
$HCl+H \rightarrow H+HCl$	17.21	17.25	18	17.21	17.25	18
$N_2H_2+H \rightarrow N_2H+H_2$	2.9	2.81	5.9	40.48	40.64	41
$PH_3+H \rightarrow PH_2+H_2$	2.58	2.78	3.2	24.58	24.75	25.5
$NH_3+OH \rightarrow NH_2+H_2O$	3.54		3.2	13.92		13.2
$OH+Cl \rightarrow O+HCl$		<sup>c</sup>	9.8			9.9
$OH+H \rightarrow O+H_2$	10.96	10.94	10.1	13.25	13.48	13.1

<sup>a</sup>Intramolekulare Reaktion. <sup>b</sup>Literaturwert von Referenz 258 wird benutzt, da in der CCSD(T)-Berechnung ein hoher Anteil nicht-dynamischer Korrelation festgestellt wurde. <sup>c</sup> Experimenteller Wert, wegen des hohen Anteils nicht-dynamischer Korrelation in der Berechnung verwendet.

Diese 22 Reaktionen werden in dem Fitsatz des Funktional eine wichtige Rolle spielen. Da der Fehler der Übergangszustände für das Funktional möglichst unter zwei kcal/mol liegen sollte, muss auch hier, wie beim Ammoniak-Dimer, eine Gewichtungsfunktion ( $w_m$  in Gleichung (112)) separat für die Übergangszustände eingeführt werden:

$$\Omega = \sum_m^{n_E} w_m (E_m^{exakt} - E_m^{KS})^2 + \sum_o^{n_{UZ}} w_o (E_o^{exakt} - E_o^{KS})^2 + \sum_l \sum_x^{n_G} \sum_y \sum_z w_{l,G} \left( \frac{\delta E_l^{KS}}{\delta X} \right)^2 \quad (114)$$

Diese wird durch Abbildung 3.5 ermittelt.

Wie erwartet, erhalten wir dann, wenn keine Gewichtung (Gewichtung von 0 bei Energien, rote Kurve für  $w_m$  in Gleichung (112)) für die Übergangszustände in den Fit hinzugefügt wird, die gleichen

Punkte wie in Abbildung 3.4. Dies ist eine Parabel mit einem Minimum bei 20% HF-Austausch mit einem RMS-Fehler von 14 kJ/mol. Wenn jedoch auch die Übergangszustände gewichtet werden, wird ein Doppelminimum erhalten (orange Kurve), das für die 136 Atomisierungsenergien bei 20% und 40% liegt. Hier sind die Fehler der Übergangszustände (dunkelblaue, gestrichelte Kurve) jedoch relativ groß: Bei einer Gewichtung von 1 ist der RMS-Fehler, trotz der geringeren absoluten Werte der Übergangszustände, ähnlich denen der Atomisierungsenergien. Daher sind die *relativen* Fehler der Übergangszustände der dunkelblauen Linie sehr viel größer als die der orangefarbenen Linie. Je größer die Gewichtungen der Übergangszustände werden, desto niedriger werden deren Fehler und desto höher die Fehler der anderen, gefitteten Eigenschaften. Da wir eine Genauigkeit für das neue Funktional von etwa 1-2 kcal/mol erreichen wollen, wurde eine Gewichtung von 50 Einheiten für die Übergangszustände (türkise, gestrichelte Linie) ausgewählt. Der Fehler in den Atomisierungsenergien ist dann jedoch mehr als doppelt so hoch wie für die Anpassung der Funktionale für die Atomisierungsenergien alleine (dunkelgrüne Linie).

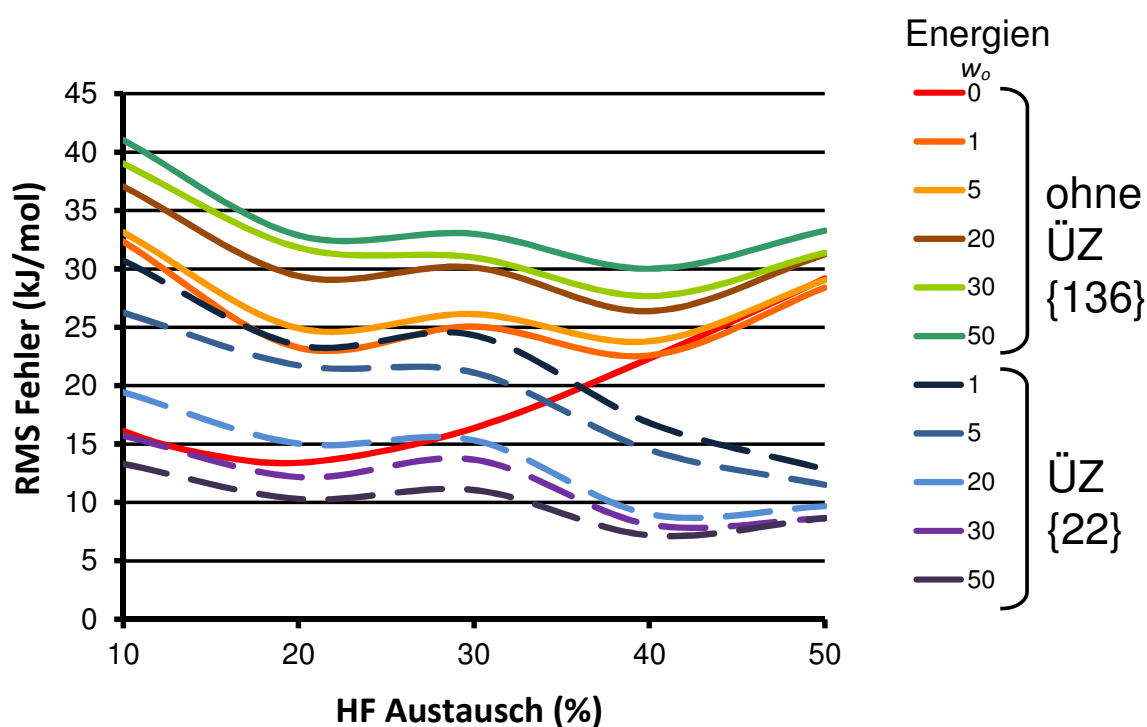


Abbildung 3.5: Die Abhängigkeit der B97/HCTH-Form vom exakten Austausch mit verschiedenen Gewichtungen ( $w_o$  in Gleichung (114)) für die hinzu genommenen 22 Übergangszustände (ÜZ). Die oberen Kurven (von grün bis rot) stellen die Energien dar, die für die Atomisierungsenergien erhalten wurden; die unteren Kurven (in blau und gestrichelt) beinhalten nur die Übergangszustände.<sup>H4</sup>

Bei dieser Gewichtung erhalten wir für die Energien und Übergangszustände der HCTH- und der  $\tau$ -HCTH Form die Kurven, die in Abbildung 3.5 und 3.6 gezeigt sind. Auch für die  $\tau$ -HCTH/BMK-(Boese-Martin for Kinetics) Form ist ein Doppelminimum zu erkennen, wobei, ebenso wie in Abbildung 3.5, das Minimum bei 40% niedriger liegt, als das bei 20%. Während die Übergangszustände bei dieser relativ hohen Gewichtung über den gesamten Anteil des Hartree-Fock Austauschs ähnlich gut beschrieben werden, ergeben sich für die Atomisierungsenergien relativ große Unterschiede. Auch der Einfluß der Terme, die von der kinetischen Energie abhängig sind, ist relativ groß, nahezu 10 kJ/mol bzw 30% für das Minimum, das in beiden Fällen bei 42% liegt.

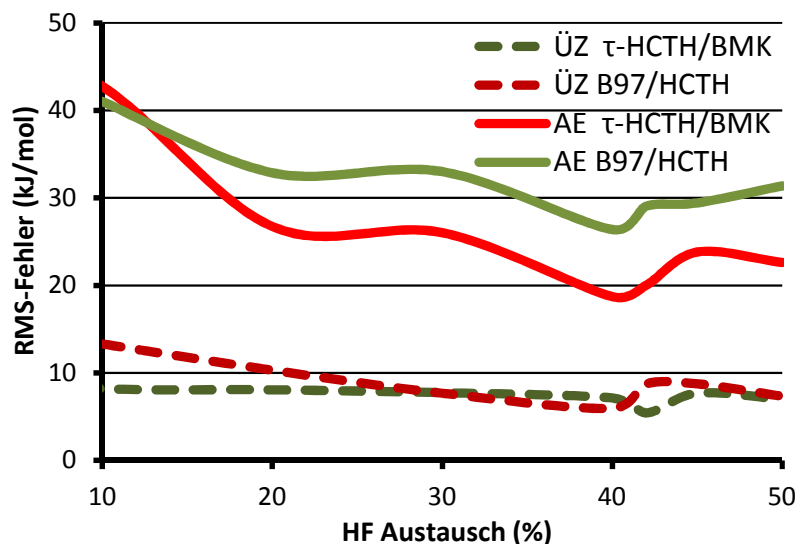


Abbildung 3.6: Die Abhängigkeit der Fehler für Übergangszustände (ÜZ) und Atomisierungsenergien (AE) des Funktional, jeweils bei einer stärkeren Gewichtung ( $w_m$  in Gleichung (112), türkise und grüne Kurven von Abbildung 3.5 für die HCTH/B97-Form) der Übergangszustände.<sup>H4</sup>

Der Grund für diesen großen Unterschied ist zu finden, wenn die Koeffizienten genauer analysiert werden, die in Tabelle 3.21 aufgelistet sind:

Tabelle 3.21: Lineare Koeffizienten des B97- und des BMK-Funktional (Gleichungen (79) und (83) vergleiche auch Tabelle 2.3) für die jeweiligen Fits zu entweder Atomisierungsenergien oder Atomisierungsenergien und Übergangszustandsbarrieren.<sup>H4</sup>

Fit zu:	Atomisierungsenergien + Übergangszuständen		Atomisierungsenergien	
	B97	BMK	B97	BMK
Funktionaltyp				
% HF Austausch	42%		45%	
$C_1=C_{X\sigma,local,0}$	0.507863	0.474302	0.454579	0.55454
$C_2=C_{X\sigma,nonlocal,0}$		-0.192212		-0.808213
$C_3=C_{C\sigma\sigma,0}$	0.12355	-2.19098	-2.51595	0.45226
$C_4=C_{C\alpha\beta,0}$	1.58613	1.22334	1.68137	0.89243
$C_5=C_{X\sigma,local,1}$	1.46873	2.77701	1.70057	0.11565
$C_6=C_{X\sigma,nonlocal,1}$		4.73936		0.68619
$C_7=C_{C\sigma\sigma,1}$	2.65399	23.8939	12.8997	-9.17579
$C_8=C_{C\alpha\beta,1}$	-6.20977	-3.4631	-8.9966	6.47624
$C_9=C_{X\sigma,local,2}$	-1.51301	-11.423	-2.2741	-0.32078
$C_{10}=C_{X\sigma,nonlocal,2}$		-26.6188		-16.0399
$C_{11}=C_{C\sigma\sigma,2}$	-3.20694	-44.3303	-11.084	27.6665
$C_{12}=C_{C\alpha\beta,2}$	6.46106	10.0731	12.6502	-36.9632
$C_{13}=C_{X\sigma,local,3}$		11.7167		-0.6402
$C_{14}=C_{X\sigma,nonlocal,3}$		22.4891		-5.7755
$C_{15}=C_{X\sigma\sigma,3}$		22.5982		-19.9035
$C_{16}=C_{X\alpha\beta,3}$		-11.1974		31.8788

Zunächst wird für die reinen Fits zu den Atomisierungsenergien deutlich, dass die B97-Form insgesamt 90% HF plus LSDA-Austausch besitzt (Hartree-Fock Austausch zusammen mit dem ersten Koeffizienten  $c_1$ , der vor dem LSDA-Funktional steht), die BMK-Form hingegen besitzt 100%, wobei der nicht-lokale Austauschterm  $c_2$  zurückkorrigiert. Die Alternanz, die noch beim B97-1 Funktional für die Austauschsterme zu beobachten war, ist hier erst nach dem zweiten Term zu beobachten, ähnlich der BMK-Form. Der erste spin-gleiche Korrelationsterm ist zusätzlich negativ, möglicherweise, um den hohen Anteil an Hartree-Fock Austausch zu kompensieren, was bei dem BMK-ähnlichen Funktional nicht notwendig ist. Andererseits erscheint das BMK-Funktional (das sowohl an Übergangszustandsbarrieren als auch an Energien angepasst wurde) der B97-Form sehr ähnlich, die mit 45% HF-Austausch lediglich an Atomisierungsenergien und Gradienten angepasst wurde; alle Koeffizienten haben das gleiche Vorzeichen. B97 (das B97-K, als B97 für Kinetics genannt), das sowohl an Übergangszuständen als auch an Atomisierungsenergien gefittet wurde, verhält sich wiederum wie ein Mittel zwischen B97 und BMK, die lediglich an Atomisierungsenergien in dem Fitsatz erhielt. Daher können wir aus den einzelnen Koeffizienten erkennen, wie das Zusammenspiel der einzelnen Teile des Funktionals funktioniert und warum.

**Tabelle 3.22: Die RMS-Fehler verschiedener Funktionale (in kcal/mol, Ionisierungspotenziale und Elektronenaffinitäten in eV, Gradienten auf der Gleichgewichtszustandsgeometrie als Summe in atomaren Einheiten) für die einzelnen Beiträge an die BMK angepasst wurde.<sup>HA</sup>**

Systeme	Alle	Neutrale	Anionen	Kationen	Ü.Metalle	Ü.Zustände	Reaktionen	IP	EA	Grad.
BP86	21.2	21.8	15.2	15.1	11.1	10.1	5	0.23	0.22	17.52
BLYP	10.3	11.6	9.5	8.3	4.2	8.5	6.4	0.28	0.18	19.01
HCTH/407	7.9	8.6	7.8	7	4.7	7	5.7	0.25	0.24	12.1
PBE	18.9	21.3	13.4	18.8	13.3	10.3	5.3	0.24	0.19	16.84
$\tau$ -HCTH	7.1	7.6	6.4	6.3	4.1	7.9	4.6	0.23	0.18	11.56
VSXC	7.8	6.8	10.3	9.3	5.5	6.2	6.8	0.24	0.18	10.96
B3LYP	7.7	8.1	9.1	5.7	17	5	4.4	0.23	0.19	11.17
B97-1	5.3	4.8	6.3	5.5	13.1	5.2	4.2	0.22	0.16	10.72
B97-2	5.3	4.6	6.1	5.6	15.2	4.1	3.4	0.21	0.18	11.8
PBE0	9.3	8.5	9.7	11.8	14.3	4.9	4.3	0.23	0.2	12.33
$\tau$ -HCTHh	5.5	5.1	6.3	5.6	7.2	6.1	4	0.22	0.17	10.77
KMLYP <sup>a</sup>	25.6	27.7	20.9	27.7	29.0	3.2	8.2	0.41	0.27	30.71
mPW1K	14	15.8	13.9	10.2	28.7	1.8	4.8	0.27	0.26	20.24
B97-K	10.3	11.5	10.8	7	25	2	4.4	0.27	0.22	11.61
BMK	5.6	4.5	7.9	6.6	10.8	2	3.7	0.24	0.19	13.53

<sup>a</sup> KMLYP<sup>289</sup> wurde ohne die High-Level-Korrektur gerechnet, die für Gradienten bzw. Frequenzen nicht hinzu addiert werden kann.

Am Ende einer jeden Methodenentwicklung steht die Validierung der Methode. Hier haben wir verschiedene Testsätze verwendet, um die Genauigkeit von BMK im Vergleich zu anderen Funktionalen zu bestimmen. Die Werte in Tabelle 3.22 geben die Werte wieder, die BMK und die anderen Funktionale an Fehlern für die Werte beinhalten, an die BMK letztlich angepasst wurde (Abbildungen 3.4-3.6 geben nur die Testrechnungen wieder, um zu bestimmen, wie viel Austausch verwendet werden sollte): Atomisierungsenergien von 319 neutralen und 146 ionischen Systemen, 67 Reaktionsenergien (unter anderem von fünf Übergangsmetallkomplexen), 22

Übergangszustandsbarrieren aus Tabelle 3.16, 80 Ionisierungspotenziale, 58 Elektronenaffinitäten und von vielen dieser Verbindungen die Geometrien, insgesamt 4008 Geometriegradienten.

Für alle Systeme weisen B97-1 und B97-2 (5.3 kcal/mol),  $\tau$ -HCTH hybrid (5.5 kcal/mol) und BMK (5.6 kcal/mol) die niedrigsten Fehler auf. BMK ergibt nicht nur für alle Systeme die niedrigsten Fehler, sondern auch für Übergangszustände und Reaktionsenergien. Bei den letzteren zeigen lediglich B97-2, BMK und die  $\tau$ -HCTH Hybridversion Fehler, die kleiner als 4 kcal/mol sind, auch wenn viele Funktionale relativ ähnliche Reaktionsenergien ergeben. Neben diesen verschiedenen Eigenschaften wurden auch wasserstoffverbrückte Komplexe, harmonische Frequenzen und drei weitere Sätze von Übergangszustandsbarrieren berechnet, wobei nur die ersteren (die schwach gebundenen wasserstoffverbrückten Komplexe) mit in dem Satz waren, an den BMK angepasst wurde. Auch hier zeigen sich die exzellenten Eigenschaften von BMK, wobei zu bedenken ist, dass das Funktional 40% HF-Austausch enthält und eigentlich relativ weit von dem „optimalen“ Wert entfernt ist, den die Hybridfunktionale besitzen sollen. Für die wasserstoffverbrückten Systeme (10 der vorher 16 genannten Systeme, wobei hier als Referenz die W2-Methode verwendet wurde: ClH...NH<sub>3</sub>, CO...HF, FH...NH<sub>3</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O...NH<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>O...H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, (HCl)<sub>2</sub>, (HF)<sub>2</sub>, OC...HF und (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) wird hier der prozentuale Fehler angegeben, da wir es hier mit Dissoziationsenergien zu tun haben, die sich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden. Dieser Fehler errechnet sich nach den folgenden Formeln für den RMS% und die prozentuale Abweichung:

$$Abw.\% = \frac{1}{N} \sum_i^N \left| \frac{Wert[Komplex(i)]}{Wert[Referenz(i)]} - 1 \right| \times 100\%$$

$$RMS\% = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N \left\{ \frac{Wert[Komplex(i)]}{Wert[Referenz(i)]} - 1 \right\}^2} \times 100\%$$

(115)

**Tabelle 3.23: Die RMS-Fehler und mittlerer absoluter Fehler für wasserstoffverbrückte Systeme, als auch die Fehler harmonischer Frequenzen für verschiedene Funktionale. Für die Frequenzen ist die mittlere Abweichung, der Betrag der mittleren Abweichung und der RMS-Fehler angegeben.** <sup>H4</sup>

Wasserstoffverbrückte Systeme								Harm. Frequenzen			
Diss. Energie		$\Delta r$ (H...XH)		r (H...XH)		Frequenz shift		Funktional	MABw.	MABw.	RMS
Abw.%	RMS%	Abw.%	RMS%	Abw.%	RMS%	Abw.%	RMS%				
-12.5	25.3	80.9	91.2	-2.87	4.2	40.3	49.9	BP86	-57.6	58.9	79.1
-14.6	21.6	42.7	46.8	-1.01	1.97	16.9	30.2	BLYP	-61.5	62.2	83.9
-7.5	9	-2.7	26.3	4.28	5.88	-14.1	23.3	HCTH/407	-27.8	35.4	52
8.6	14	76.9	86	23.3	4.54	40.1	49.3	PBE	-54	55.9	75
-8.5	15	29	31.3	-0.39	1.32	9.1	16.3	B3LYP	-2.7	21.6	30.8
3	6	33.4	38.2	-1.01	2.07	11.4	16.2	B97-1	-2.5	18.3	26.3
-19.6	25.3	18.9	25	1.08	2.96	4.4	8.5	B97-2	12.6	22.9	32.8
2.3	9.4	46.1	52.8	-2.46	3.26	24	29.3	PBE0	12.5	23.9	34.8
32.2	34.5	51.4	57.6	-5.38	5.66	33	46	KMLYP	86.3	87	104.6
-38	40.9	-32.1	36.3	9.67	10.55	-32.9	40	mPW1K	57.6	58	72.6
-1.7	6.7	2.8	6	1.26	1.4	29.2	13	B97-K	28.4	30.2	40.7
-17.8	24.8	32.4	37.9	-0.68	1.5	4.5	25.2	BMK	27.3	31.7	45.9
-1.8	8	15.2	19.6	-0.33	1.47	(0.0)	(0.0)	MP2	(0)	(0)	(0)

Auf den ersten Blick scheint BMK nicht so gut wie viele andere Funktionale abzuschneiden. Es unterschätzt Dissoziationsenergien und überschätzt die wasserstoffgebundenen Bindungslängen in Tabelle 3.23. Auf der anderen Seite *sollten* die Funktionale durchgängig die Energien der wasserstoffverbrückten Systeme unterschätzen und sehr wahrscheinlich auch deren Bindungslängen etwas überschätzen, da die dazugehörige Dispersionskorrektur die Dissoziationsenergien in jedem Fall verringert. Daher ist wahrscheinlich davon abzuraten, beispielsweise PBE oder auch die TPSS inklusive Dispersionskorrektur für solche Systeme zu verwenden. Bei BMK hingegen sollte die Dispersionskorrektur relativ groß sein, da es die Dissoziationsenergien unterschätzt.

**Tabelle 3.24: Die RMS-Fehler verschiedener Übergangszustände in kcal/mol: Satz 1 und 2 sind die 22 zuvor verwendeten Systeme, Satz 3 weitere radikalisch geprägte Übergangszustände<sup>289</sup> und Satz 4 Übergangszustände pericyclischer organischer Reaktionen (wie beispielsweise Diels-Alder Reaktionen).<sup>H4,290</sup>**

Satz	Spezifikationen des Satzes			Methode							
	Referenz	#		BMK	B97-K	mPW1K	KMLYP	B3LYP	B97-1	B97-2	G2
1,2	W1/W2, Exp.	22	<i>M.Abw</i> <sup>a</sup>	-0.8	-0.3	-0.7	-2.4	-4.1	-3.9	-2.6	
1,2	W1/W2, Exp.	22	<i>M.Abw</i> <sup>b</sup>	1.1	1.3	1.3	2.5	4.1	4.1	3	
1,2	W1/W2, Exp.	22	<i>RMS</i>	1.5	1.6	1.5	2.9	4.3	4.6	3.5	
1,2	W1/W2, Exp.	22	<i>Max(+)</i>	1.5	2	1.7	0.9	21.7	0.8	1.8	
1,2	W1/W2, Exp.	22	<i>Max(-)</i>	-3.7	-3	-3.2	-5	-6.9	-7	-6.4	
4	W1, Exp.	10(8)	<i>m.Abw</i> <sup>a</sup>	1.6(1.7)	3.1(2.8)	2.1(1.0)	3.3(1.8)	1.2(0.7)	-1.1(-1.3)	0.7(20.2)	
4	W1, Exp.	10(8)	<i>m.Abw</i> <sup>b</sup>	2.8(2.1)	3.3(2.8)	2.8(1.8)	3.8(2.4)	3.2(2.1)	2.1(1.3)	2.3(1.8)	
4	W1, Exp.	10(8)	<i>RMS</i>	3.4(2.5)	4.3(3.2)	3.6(2.2)	5.1(3.2)	4.3(2.6)	2.9(1.6)	3.2(2.1)	
4	W1, Exp.	10(8)	<i>Max(+)</i>	6.8(5.1)	9.9(6.1)	6.9(4.5)	10.2(6.1)	10.6(5.3)	5.1(0.9)	8.4(3.5)	
4	W1, Exp.	10(8)	<i>Max(-)</i>	-4.3(0.7)	-0.9(-0.4)	-2.0(-2.0)	-1.2(-1.2)	-4.5(-2.2)	-6.0(-3.0)	-3.1(-3.1)	
3	CBS-APNO	22	<i>m.Abw</i> <sup>a</sup>	0	0.4	0.5	-0.8	-4.1	-4	-2.6	2.1
3	CBS-APNO	22	<i>m.Abw</i> <sup>b</sup>	1.3	1.7	1.5	1.8	4.3	4.2	2.9	2.2
3	CBS-APNO	22	<i>RMS</i>	1.7	2.2	2.0	2.3	4.9	4.9	3.5	2.8
3	CBS-APNO	22	<i>Max(+)</i>	5	5.4	5.5	4.8	2.1	1.5	1.6	8.7
3	CBS-APNO	22	<i>Max(-)</i>	-2.8	-2.8	-2.9	-4.6	-9.2	-8.5	-6.7	-1.1
3	Exp.	32(31)	<i>m.Abw</i> <sup>a</sup>	0.7	0.9	1.3	-0.8	-3.3	-3.3	-1.5	(2.9)
3	Exp.	32(31)	<i>m.Abw</i> <sup>b</sup>	1.7	1.7	1.4	1.8	3.7	3.8	3	(3.3)
3	Exp.	32(31)	<i>RMS</i>	2.2	2.4	1.9	2.3	4.6	4.6	3.5	(4.2)
3	Exp.	32(31)	<i>Max(+)</i>	5.6	5.9	5.7	3.1	2.2	2.6	3.8	(13.7)
3	Exp.	32(31)	<i>Max(-)</i>	-2.4	-2.5	-0.8	-2.5	-11.6	-7.9	-5.8	(-3.3)

<sup>a</sup> Der mittlere Fehler <sup>b</sup> Der mittlere absolute Fehler.

Für Übergangszustände sind weitere Systeme in Tabelle 3.24 getestet worden, die experimentell gemessen und hier durch theoretische Methoden wie W1, CBS-APNO oder G2 validiert wurden. Die Fehler des BMK-Funktional sind für viele Übergangszustände die kleinsten. Da der dritte Testsatz weitere radikalische Reaktionen enthält, bestätigen sich die guten Resultate von BMK für die radikalischen Reaktionen. Nicht-radikalische Reaktionen, wie beispielsweise die Diels-Alder-Reaktion, werden auch mit Funktionalen, die einen geringeren Anteil exakten Austauschs besitzen, gut beschrieben, wie im vierten Testsatz ersichtlich ist. Im Vergleich dazu sind die G2-Resultate



enttäuschend und weitaus schlechter als die der Funktionale, was unter dazu führte, die G2-Theorie zu G2X zu erweitern.

Da BMK wegen der vorher erwähnten Terme in der Lage ist, sowohl Grund- als auch Übergangszustände sehr gut zu beschreiben, ist es mit gut 800 Zitationen mittlerweile eines der erfolgreichsten Funktionale des letzten Jahrzehnts: Es wird in vielen Validierungsstudien sowie Anwendungen in der Dichtefunktionaltheorie erfolgreich eingesetzt.

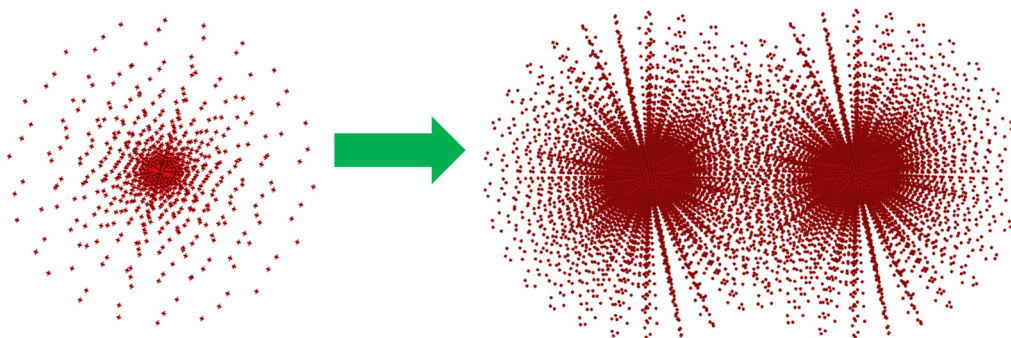
### **3.1.3 Symmetrieadaptierte Störungstheorie (ZMP-SAPT, bislang unveröffentlicht)**

Wie in Kapitel 2.7 beschrieben, ist die symmetrieadaptierte Störungstheorie (SAPT) in der Lage, eine Brücke zwischen den dichtefunktionalbasierten und den korrelierten Methoden zu schlagen, indem die Monomere mit DFT, die intermolekulare Wechselwirkung jedoch mit der Störungstheorie beschrieben werden. Die Genauigkeit von DFT-SAPT ist noch nicht exakt bekannt, sie ist wahrscheinlich zwischen MP2 und CCSD(T) anzusiedeln und ist, logischerweise, von den darunterliegenden Funktionalen abhängig. Dort ist es jedoch nicht das Austausch-Korrelationsfunktional, das benötigt wird, sondern es werden lediglich die Orbitale der Dichtefunktionalrechnung, also das Austauschkorrelationspotenzial, verwendet. Aus diesem Grund werden, da die Asymptotik des Austauschkorrelationspotenzials eine große Rolle spielt (siehe Gleichung (90)), asymptotisch korrigierte Funktionale verwendet. Es wäre auch möglich, Funktionale der Stufen 7 beziehungsweise 8 von Abbildung 2.3 zu verwenden, die jedoch 100% langreichweitigen Hartree-Fock Austausch besitzen müssen. In vielen Fällen wird daher das PBE0-AC (also PBE0 mit einer asymptotischen Korrektur)-Funktional verwendet.<sup>291</sup> Diese Funktionale besitzen jedoch die Eigenschaft, nicht die Energie exakt zu minimieren, da das Potenzial nicht die Ableitung des Funktionals darstellt. Zusätzlich besteht immer das Problem, dass die Dichtefunktionaltheorie von approximativen Funktionalen abhängt. In Kapitel 2.4.5 haben wir gesehen, dass mittels des ZMP-Verfahrens in Gleichungen (92) exakte Austauschkorrelationspotenziale ermittelt werden können; dies würde die Abhängigkeit von den Funktionalen von DFT-SAPT auflösen. Die verwendete Methode kann jede korrelierte Methode sein, für die wir Gradienten und somit eine Dichtematrix erhalten können, also auch CCSD(T) oder QCISD(T). Die Dichtematrix wird dann mit Hilfe der ZMP-Methode in ein Austauschkorrelationspotenzial umgewandelt, das wiederum in die SAPT-Methode eingesetzt werden kann.

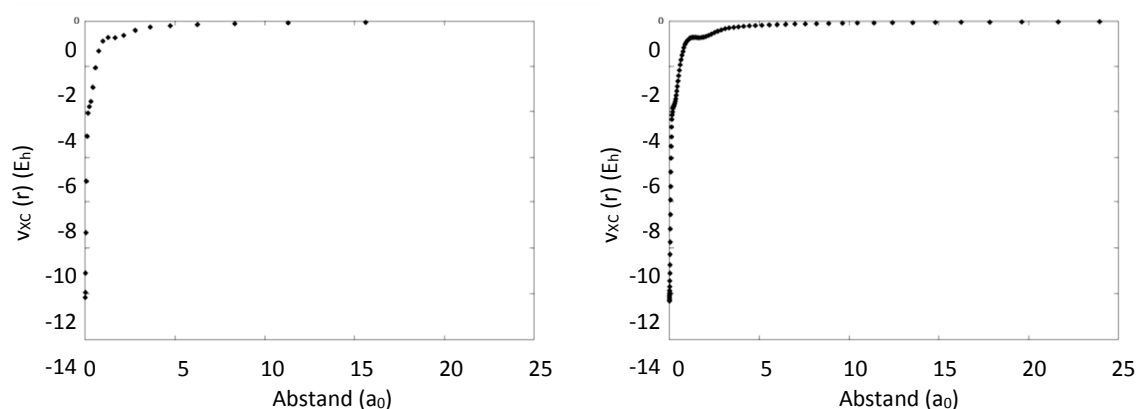
Im Zuge der Doktorarbeit des Autors wurden bereits verschiedene ZMP-Potenziale für viele Moleküle berechnet, jedoch lediglich mit der Brückner-Doubles (BD) Methode (Kapitel 2.2.3) in Kombination mit dem TZ2P-Basissatz. Ziel sind noch nicht die Rechnungen, welche die Genauigkeit von SAPT im Allgemeinen prüfen sollen, sondern in erster Linie die Entwicklung einer neuen Methode: Der Vorteil besteht sowohl in einer gesteigerten Genauigkeit im Vergleich zu DFT-SAPT als auch darin, dass das Skalierungsverhalten dem des MP2 entspricht, obwohl post-Hartree-Fock Methoden verwendet werden.

Das Hauptproblem dieser Methode sind technische Details: ZMP wird auf einem relativ kleinen DFT-Grid (zur numerischen Integration) für ein einzelnes Monomer entwickelt. DFT-SAPT, auf der anderen Seite, beinhaltet automatisch eine Ghost-Rechnung mit einem Dimer auf einem großen DFT-Grid (Abbildung 3.7). Für Atomdimere ist dieses Problem relativ einfach mit einem 1-dimensionalen-least-

squares Algorithmus zu lösen (Abbildung 3.8). Für Moleküle hingegen muss man einen Algorithmus entwickeln, der im nichtlinearen, dreidimensionalen Raum die zusätzlichen Punkte genau berechnet.



**Abbildung 3.7:** Das DFT-Grid einer Monomer-Rechnung eines Einzelatoms (links) als auch das Grid einer Rechnung eines Atomdimers für eine DFT-SAPT-Rechnung (rechts).



**Abbildung 3.8:** Das BD-ZMP Austausch-Korrelationspotenzial eines Argonatoms mit einem kleinen und einem großen Grid, wie in Abbildung 3.7 gezeigt. Es wurde das Austauschkorrelationspotenzial gegen den Abstand aufgetragen (unveröffentlicht).

Daher wurden verschiedene Atomdimere mit der ZMP-SAPT-Methode getestet, angefangen mit den Edelgasdimeren in Abbildung 3.9. Die Abbildungen zeigen die Potenzialkurven für Edelgasdimere ( $\text{He}_2$ ,  $\text{Ne}_2$  und  $\text{Ar}_2$ ), berechnet mit CCSD(T) als auch SAPT mit verschiedenen zugrundeliegenden DFT-Methoden. Weiterhin wurde die hier vorgestellte ZMP-SAPT-Methode getestet.

Für das Helium-Dimer (Abbildung 3.9, oben) ist das exakte Austausch-Korrelationspotenzial bekannt, da die exakte Elektronendichte für Helium aus der Hylleraas-CI-Wellenfunktion entnommen werden kann.<sup>292</sup> Da BD für Helium ebenso exakt ist, besteht der einzige Unterschied zwischen den beiden Kurven (dem exakten und dem ZMP-Potenzial, welches auf BD basiert) im Basissatz, der für die BD-Rechnung benutzt wurde, um die Elektronendichte zu erhalten. Deshalb ist kaum ein Unterschied zwischen beiden festzustellen, auch das Experiment stimmt mit den beiden Kurven überein. Die Funktionale zeigen im Vergleich, warum gerade PBE0 mit einer asymptotischen Korrektur<sup>291</sup> verwendet wird (PBE0-AC). Dieses Funktional ist in Kombination mit SAPT in allen Fällen sehr nahe an den genaueren ZMP-SAPT-Werten. Sowohl PBE als auch das nicht korrigierte PBE0-Hybridfunktional schneiden weitaus schlechter ab und unterschätzen die interatomaren Wechselwirkungen. Auf der Grundlage dieser drei Kurven kann nicht beurteilt werden, welche Methode genauer ist - CCSD(T) oder DFT-SAPT - wobei die neue Methode (ZMP)-SAPT nicht, wie PBE0-AC, auf Fehlerkompensation beruht und sehr gute Ergebnisse liefert. Im Allgemeinen unterschätzt CCSD(T) die

Dissoziationsenergien der Edelgasdimere, während ZMP-SAPT die Dissoziationsenergie des Neondimers unterschätzt und die des Argon-Dimers überschätzt. In fast allen Fällen (Ausnahme ist das Argon-Dimer) liefert PBE0-AC die tiefsten Potenzialtöpfe aller getesteten Methoden. Dies trifft auch für die gemischten Edelgasdimere in Tabelle 3.25 zu. In der Tabelle sind zudem auch weitere Atomdimere, mit und ohne Edelgas, aufgelistet. Zumeist ist ZMP-SAPT sehr nahe an den CCSD(T)-Werten. Speziell bei den geladenen Systemen war es notwendig, die Hartree-Fock Korrektur für SAPT aus Gleichung (109) zu verwenden.

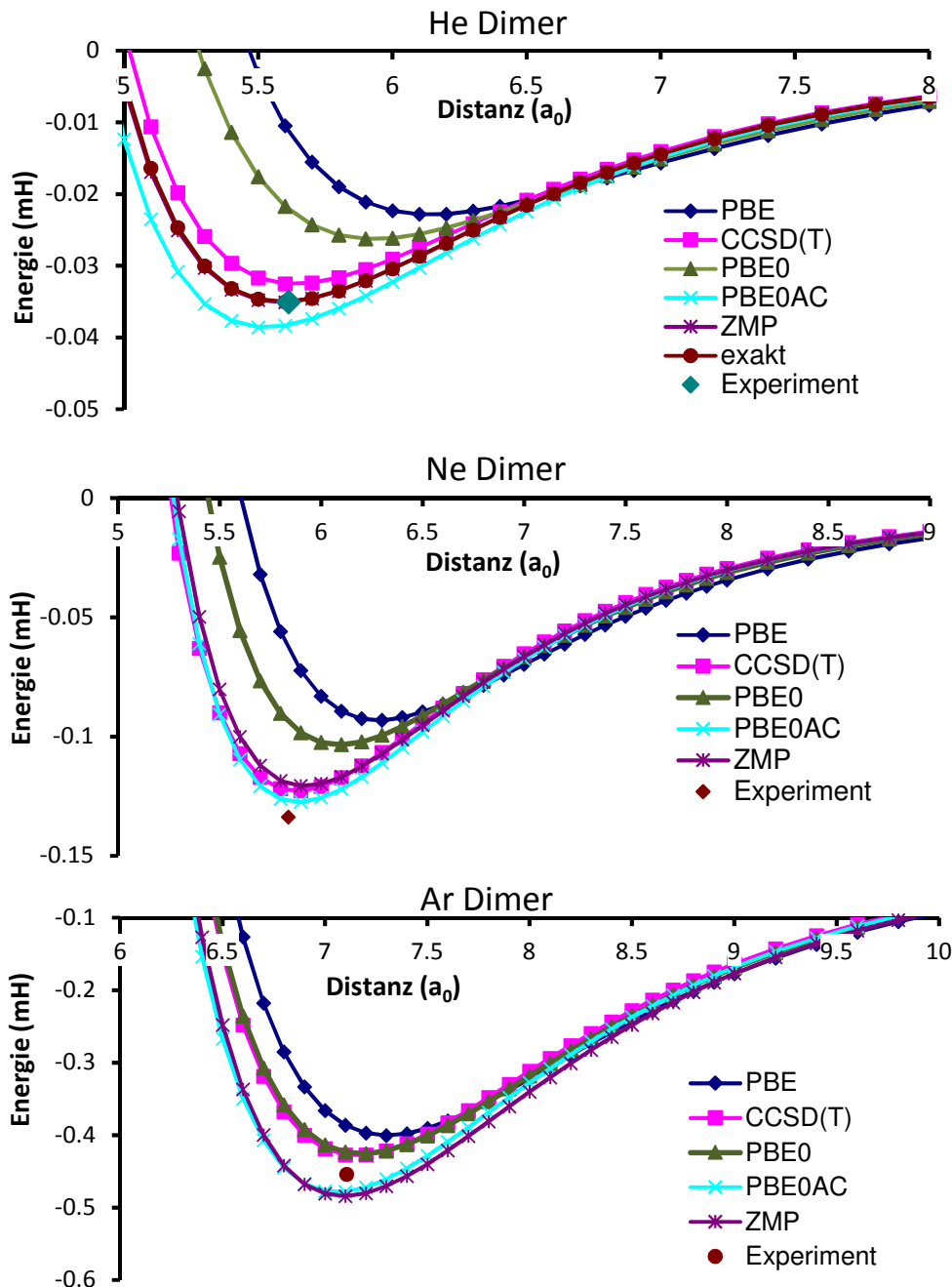


Abbildung 3.9: Potenzialkurven für Edelgasdimere als Funktion des interatomaren Abstands, in denen verschiedene Funktionale und ZMP innerhalb der DFT-SAPT- Methode verwendet wurden. Dies wird mit CCSD(T) und dem Experiment verglichen. Alle theoretischen Methoden wurden mit dem aug-cc-pV6Z-Basissatz gerechnet, die außerdem counterpoise-korrigiert sind.

Da an diesen Systemen bislang noch keine weitergehenden CCSDT(Q)-Rechnungen gemacht wurden, ist nicht ganz klar, wo der genaue Referenzwert für diese Systeme liegt. Es sollten aber, wenn möglich, mit ZMP-SAPT nicht nur die atomaren Dimere berechnet werden. Dafür ist es erforderlich, über die einfachen 1D-least-squares Fits hinauszugehen und man muss in der Lage sein, die Grids bzw. Quadraturpunkte auf einem beliebigen Gitter zu berechnen.

**Tabelle 3.25: Dissoziationsenergien in mH von verschiedenen Atom-Dimeren, wobei CCSD(T) mit verschiedenen DFT-SAPT-Methoden verglichen wird. In allen Fällen wurde der aug-cc-pV6Z-Basisatz verwendet (unveröffentlicht).**

	DFT-SAPT				CCSD(T)
	PBE	PBE0	PBE0-AC	ZMP	
He <sub>2</sub>	0.02282	0.02623	0.03854	0.03509	0.03249
Ne <sub>2</sub>	0.09322	0.10346	0.12746	0.12073	0.12284
Ar <sub>2</sub>	0.40048	0.42584	0.47813	0.48429	0.42754
HeNe	0.04588	0.05236	0.07018	0.0645	0.06342
HeAr	0.07376	0.08279	0.10486	0.09816	0.09083
NeAr	0.16773	0.17909	0.20798	0.20299	0.19642
Li <sup>+</sup> F <sup>-</sup>	295.265	291.503	292.377	294.239	293.304
Li <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	240.69	242.656	244.181	243.514	244.407
Na <sup>+</sup> F <sup>-</sup>	246.89	245.852	245.659	246.05	245.408
Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	209.036	209.803	209.997	209.012	210.799
Li <sup>+</sup> He	2.70653	2.74138	2.9407	2.85483	2.91153
Li <sup>+</sup> Ne	4.19303	4.18016	4.42375	4.32143	4.47458
Li <sup>+</sup> Ar	10.066	10.1659	10.5124	10.7619	10.7081

Ein erster Versuch hierzu wurde mit sogenannten moving-weighted least-squares Fits (mwlsq) unternommen, die normalerweise für Potenzialenergiehyperflächen verwendet werden.<sup>293-298</sup> Beim Fit dieser werden jedoch zu Single-Points noch Gradienten und Frequenzen errechnet, was zusätzliche Informationen über die Potenzialhyperfläche bringt. In diesem Fall, bei dem nur einzelne Punkte bekannt sind, ist der Fit schwieriger. Im asymptotischen Bereich sollte das Austauschkorrelationspotenzial wie 1/r abfallen, und in der Nähe der Atome reicht sehr wahrscheinlich ein 1d-Fit, da das innere Austauschkorrelationspotenzial durch die Atome dominiert ist.

Interpolierte moving weighted-least-squares Verfahren selektieren im dreidimensionalen Raum die schon berechneten Punkte, die sich am nächsten zu dem zu berechnenden Punkt befinden. Für den Punkt wird, wie bei der normalen Methode der kleinsten Quadrate (least-squares), die folgende Funktion minimiert (vergleiche mit Gleichung (112)):

$\Omega = \sum_{i=0}^N w_i(x) [p(x_i) - f_i]^2; p(x_i) = \sum_{j=0}^m a_j x_i^j$	(116)
--	-------

In diesem Fall sind  $w_i(x)$  die einzelnen Gewichtungen,  $p(x_i)$  das Polynom  $n$ -ter Ordnung, das mit den zu bestimmenden Koeffizienten  $a_j$  an dem zu fittenden Punkt  $x_i$  gefittet wird, und  $f_i$  die

verschiedenen, ursprünglichen Eingabe-Punkte. Es hat sich herausgestellt, dass dichtebasierte Gewichtungsfunktionen am besten funktionieren. Deshalb wurden verschiedene Gewichtungsfunktionen getestet und die geringsten Fehler erhielten wir durch die folgende Funktion:

$$w_i(x) = \frac{\exp(-[|x - z_i|/(10 \times |z_i - y_i|)]^2)}{\left(\sqrt{\frac{|x - z_i|}{|z_i - y_i|}} + 1 \times 10^{-6}\right)} \quad (117)$$

Hier sind  $z_j$  die Koordinaten des Punktes, für den die Gewichtung berechnet wird, daher ist  $|x - z_i|$  der Abstand des zu fittenden Punktes zu dem des Eingabe-Punktes.  $y_j$  ist der acht-nächste Punkt zum Eingabepunkt (und  $|z_i - y_i|$  der Abstand von dem Eingabepunkt zu dem acht-nächsten Punkt). Dies ist ein Kriterium dafür, wie dicht die Punkte beieinander liegen.

Die Methode kleinster Quadrate wird in Matrixform geschrieben und gelöst:

$$\bar{B}^T \bar{W}(x) \bar{B} \vec{a} = \bar{B}^T \bar{W}(x) \vec{f} \quad (118)$$

$$\vec{a} = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{bmatrix}; \vec{f} = \begin{bmatrix} f_0 \\ f_1 \\ \vdots \\ f_N \end{bmatrix}; \bar{B} = \begin{bmatrix} 1 & x_0 & \dots & x_0^m \\ 1 & x_1 & \dots & x_1^m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_N & \dots & x_N^m \end{bmatrix}; \bar{W}(x) = \begin{bmatrix} w_0(x) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & w_1(x) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & w_N(x) \end{bmatrix}$$

Die Matrizendimensionen sind  $N+1$ , also die Anzahl der Punkte, und  $m+1$ , also die Ordnung des Polynoms +1. Bei einem Polynom nullter Ordnung reduziert sich Gleichung (118) zur Shepard-Methode:

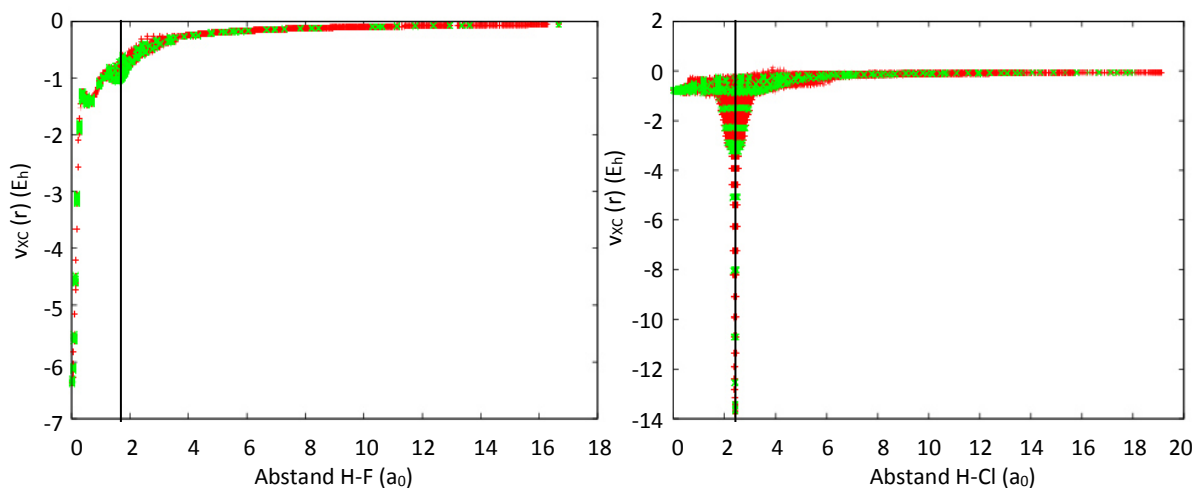
$$a_0(x) = \frac{\sum_{i=0}^N w_i(x) f_i}{\sum_{i=0}^N w_i(x)} \quad (119)$$

Für den moving-least-squares Algorithmus wird normalerweise ein Polynom erster Ordnung verwendet, da höhere Ordnungen nur numerisch zugänglich sind, wobei die Koeffizienten des Polynoms gegeben sind durch:

$$a_0(x) = \frac{\sum_{i=0}^N w_i(x) f_i}{\sum_{i=0}^N w_i(x)} - \frac{\sum_{i=0}^N w_i(x) x_i}{\sum_{i=0}^N w_i(x)} a_1$$

$$a_1(x) = \frac{\sum_{i=0}^N w_i(x) x_i f_i - \frac{[\sum_{i=0}^N w_i(x) x_i][\sum_{i=0}^N w_i(x) f_i]}{\sum_{i=0}^N w_i(x)}}{\sum_{i=0}^N w_i(x) x_i^2 - \frac{[\sum_{i=0}^N w_i(x) x_i]^2}{\sum_{i=0}^N w_i(x)}} \quad (120)$$

Diese Methode wurde implementiert, parallelisiert und für verschiedene Moleküle getestet. Da wir für Atome, wie in Abbildung 3.9 gezeigt, genaue Potenziale besitzen, bietet sich an, einen dreidimensionalen Fit durchzuführen und den Fehler zu vergleichen. Bei der derzeitigen Version des Programmes beträgt der Fehler 0.6% für Ar<sub>2</sub>, 0.1% für Ne<sub>2</sub>, und 0.2% für He<sub>2</sub> im Vergleich zu dem exakten 1D-least squares fit, d.h. er ist also sehr klein.



**Abbildung 3.10:** Austauschkorrelationspotenziale für HF (links, mit Fluor im Zentrum und dem Wasserstoffatom mit einem Abstand von  $1.8 a_0$ ) und HCl (rechts, mit dem Wasserstoffatom im Zentrum und dem Chloratom mit einem Abstand von  $2.5 a_0$ ) entlang der Bindungsachse. Die grünen Punkte sind die Ausgangspunkte, die roten sind diejenigen, die gefittet wurden.

Für Atome sind die Resultate auch sehr dicht an denen des 1D-Fits. Leider reicht die Genauigkeit jedoch noch nicht für SAPT-Rechnungen mit Molekülen aus, da mehr Stützpunkte benötigt werden - auch wenn die errechneten Punkte für die Moleküle, wie in Abbildung 3.10 gezeigt, relativ genau erscheinen. Speziell liegt das Problem derzeit noch den Fluktuationen der Dissoziationsenergie und den errechneten Punkten, wenn der Bindungsabstand zweier Moleküle bzw. ein Molekül/ein Atom variiert wird. An der Methode wird derzeit gearbeitet, so dass ZMP-SAPT nicht nur für Atomdimere, sondern auch für größere Moleküle Anwendung finden kann.

### 3.1.4 Semiempirische Kraftfelder<sup>H5,H6</sup>

#### (1) He-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>HCl

In vielen Anwendungen, speziell in der Simulation von Flüssigkeiten oder großen Biomolekülen, werden fast durchgängig semiempirische Kraftfelder verwendet. Oftmals spielen hier thermodynamische Größen wie die Entropie eine große Rolle, und es müssen sehr viele Einzelrechnungen gemacht werden, um diese zu ermitteln. Daher wird oft auf QM/MM-Verfahren zurückgegriffen, in denen der innere Teil mit quantenmechanischen, der äußere Teil mit Kraftfeldern beschrieben wird.

Da mittlerweile viele Experimente in ultrakalten Helium-Nanotropfen ausgeführt werden,<sup>299-303</sup> ist es notwendig, den Effekt des Heliums auf die zu untersuchenden Eigenschaften auch theoretisch zu bestimmen und zu berücksichtigen. Unter anderem wurden Experimente der autoprotolytischen Reaktion von HCl mit Wassermolekülen durchgeführt, wobei sich die Fragestellung ergab, unter welchen Umständen HCl in  $H^+$  und  $Cl^-$  aufspaltet.<sup>304</sup> Die Rechnungen hierzu wurden jedoch lediglich in der Gasphase angestellt, ohne den Einfluss der Heliumatome. Dass Heliumatome bei niedrigen Temperaturen zusätzlich ein Bose-Einstein-Kondensat bilden und somit nicht den Fermi-Dirac-Statistik unterliegen, verkompliziert die Berechnung im flüssigen Helium weiter. Diese Helium-Helium Wechselwirkungen sind jedoch bekannt<sup>305,306</sup> und deren Beschreibung ist hinreichend genau. Was fehlt, ist die Wechselwirkung des gemischten HCl-Wasserclusters mit Helium (daher  $D_e(\text{He} \dots (\text{H}_2\text{O})_4\text{HCl})$ ), so dass eine QM/MM-ähnliche Molekulardynamiksimulation für die Reaktion

durchgeführt werden kann. Da sich das quantenchemische System innerhalb der Reaktion vollständig verändert, daher Bindungen gebrochen werden, scheiden viele bislang bekannte, für Wasser oder HCl verwendete Kraftfelder aus, denn diese nehmen starre Moleküle an, die nicht dissoziieren können. Weiterhin sollte ein Kraftfeld, das die Interaktionen beschreibt, möglichst keine winkelabhängigen Terme wie Legendre-Polynome, sphärische harmonische Kugelfunktionen oder Wigner-Funktionen beinhalten, da diese die Berechnung verkomplizieren und extrem lange Rechenzeiten verursachen würden. Deshalb muss für diesen speziellen Fall ein neues Kraftfeld entwickelt werden, das die Helium-  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Wechselwirkungen mit hinreichender Genauigkeit beschreibt.

### (a) Referenzwerte

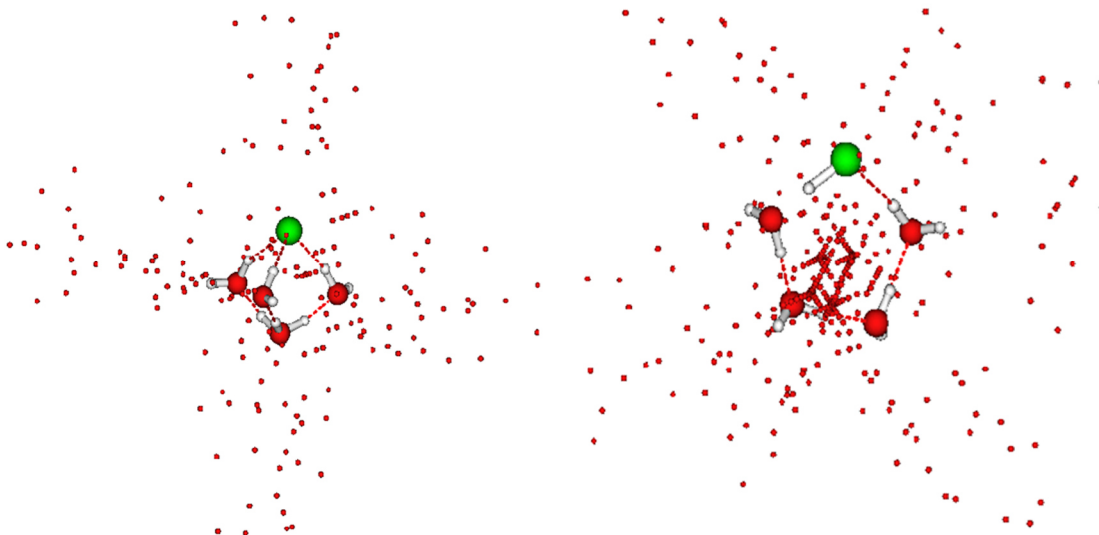
Am Anfang einer jeden Kraftfeld-Berechnung steht die Berechnung hinreichend genauer Referenzdaten. Auch hier ergibt sich das Problem, dass beispielsweise für genaue Referenzmethoden wie CCSD(T), so wie in Abschnitt 3.1.1 dargestellt, sehr große Basissätze benötigt werden. Für DFT-SAPT ist die Basissatzabhängigkeit nicht so groß;<sup>307</sup> ein weiterer Vorteil ist die Unterteilung in Induktions- und Dispersionsterme, die separat extrapoliert und gefittet werden können.

Um die Genauigkeit und diese Aussagen zu testen, wurden für  $\text{He}\dots\text{Cl}^-$ ,  $\text{He}\dots\text{HCl}$ ,  $\text{He}\dots\text{ClH}$ ,  $\text{He}\dots\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{He}\dots\text{H}_3\text{O}^+$  die verschiedenen Minimumgeometrien und Dissoziationsenergien mit CCSD(T) und DFT-SAPT berechnet und in Tabelle 3.26 dargestellt.

**Tabelle 3.26: Interaktionsenergien  $E_{\text{int}}$  in kJ/mol und Minimumgeometrien  $R_e$  in Å für Helium mit verschiedenen Spezies, berechnet mit verschiedenen Methoden und Basissätzen. Bei den mehratomigen Molekülen ist jeweils der Abstand  $R_e$  relativ zum Masseschwerpunkt des Moleküls dargestellt.<sup>45</sup>**

Methode	Basis	$\text{He}\dots\text{Cl}^-$		$\text{He}\dots\text{HCl}$		$\text{He}\dots\text{ClH}$		$\text{He}\dots\text{H}_2\text{O}$		$\text{He}\dots\text{H}_3\text{O}^+$	
		$E_{\text{int}}$	$R_e$	$E_{\text{int}}$	$R_e$	$E_{\text{int}}$	$R_e$	$E_{\text{int}}$	$R_e$	$E_{\text{int}}$	$R_e$
CCSD(T)	aVTZ	0.415	4.1	0.331	3.85	0.315	3.44	0.347	3.28	3.731	2.77
	aVQZ	0.473	4.02	0.362	3.8	0.352	3.38	0.381	3.24	3.878	2.76
	aV5Z	0.496	4	0.373	3.8	0.37	3.36	0.391	3.23	3.901	2.76
	aV6Z	0.509	3.98								
	aV(TQ)Z	0.512	3.97	0.381	3.79	0.381	3.33	0.402	3.21	3.957	2.76
	aV(Q5)Z	0.522	3.97	0.381	3.79	0.386	3.33	0.399	3.22	3.922	2.76
	aV(56)Z	0.528	3.96								
	DFT-SAPT	aVDZ	0.347	4.25	0.284	3.95	0.228	4.07	0.257	3.39	2.922
	aVTZ	0.444	4.04	0.336	3.82	0.315	3.43	0.328	3.29	3.434	2.8
	aVQZ	0.494	4	0.362	3.79	0.357	3.37	0.36	3.25	3.544	2.79
	aV(DT)Z	0.483	3.99	0.378	3.78	0.36	3.38	0.369	3.25	3.615	2.78
	aV(TQ)Z	0.528	3.96	0.381	3.78	0.391	3.31	0.38	3.23	3.592	2.78

Mit Ausnahme der  $\text{He}\dots\text{H}_3\text{O}^+$ -Resultate ist DFT-SAPT in sehr guter Übereinstimmung mit CCSD(T), vor allem für die kleineren Basissätze.



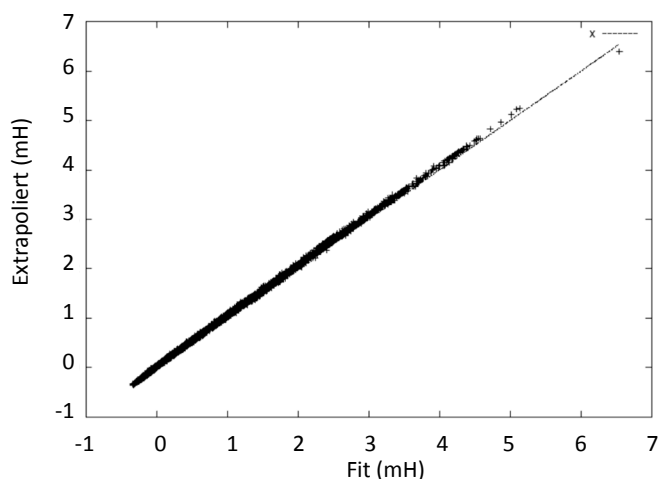
**Abbildung 3.11: Positionen des Helium-Atoms für zwei zuvor bestimmte Strukturen des  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Clusters. Sie entsprechen den Positionen, die bei einem atomzentrierten DFT-Grid verwendet werden. Links ist das kleine,  $20 \times 38 / 25 \times 38$  Grid, rechts das etwas größere,  $20 \times 86 / 25 \times 86$  Grid gezeigt.<sup>H5</sup>**

Anschließend wurden verschiedene Konformere des  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Clusters entlang der Reaktion von  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  aus Molekulardynamiksimulationen (CPMD) in der Gasphase bestimmt. Aus dieser Simulation wurden dann 54 repräsentative Konformere ausgewählt. Um eine möglichst ausgewogene Verteilung der Punkte, an denen die Helium-  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$  -Cluster- Wechselwirkung bestimmt werden soll, zu erhalten, wurden DFT Grids verwendet (siehe Abbildung 3.11) um diese Punkte zu berechnen.

Die DFT-Grids sind atomzentrierte, radiale Euler-Maclaurin Grids<sup>308</sup> als direktes Produkt mit Lebedev-Grids für die Winkelabhängigkeit.<sup>309-312</sup> Für die Generierung der Punkte wurden für das radiale Grid 20 Punkte für Wasserstoff bzw. 25 Punkte für alle anderen Atome verwendet, für das winkelabhängige Grid 38 Punkte, um ein kleines Grid und 86 Punkte, um ein großes Grid für die Heliumpositionen zu generieren. Weiterhin wurden alle Punkte verworfen, die näher als 1.9 Å an Wasserstoff, 2.4 Å an Sauerstoff und 3.2 Å an den Chloratomen sind sowie mehr als 8.0 Å Distanz zu dem nächsten Atom haben, da dies einerseits in zu repulsiven Potenzialen resultierte, andererseits von der korrekten Asymptotik des Kraftfeldes abgedeckt wird. Um die Referenzpunkte zu generieren, wurden folgende DFT-SAPT-Rechnungen für den kleinen Satz, der 16831 Punkte erhält, durchgeführt:

- Density-Fitting (DF)-DFT-SAPT-Rechnungen mit dem  $\text{aug}'\text{-cc-pVDZ}$ -Basissatz, wobei die Störung der ersten und zweiten Ordnung berechnet wurde.
- DF-DFT-SAPT-Rechnungen mit dem  $\text{aug}'\text{-cc-pVTZ}$ -Basissatz.
- DFT-SAPT-Rechnungen mit dem  $\text{aug}'\text{-cc-pVDZ}$ -Basissatz, die lediglich die Störung der ersten Ordnung beinhalten. Dies wurde notwendig, da für diese Terme bei großen Abständen ungewöhnlich große Fehler erhalten wurden.<sup>313</sup>
- DF-HF-SAPT-Rechnungen mit dem  $\text{aug}'\text{-cc-pVDZ}$ -Basissatz.
- DF-HF-SAPT-Rechnungen mit dem  $\text{aug}'\text{-cc-pVTZ}$ -Basissatz.
- HF-SAPT-Rechnungen mit dem  $\text{aug}'\text{-cc-pVDZ}$ -Basissatz aus dem gleichen Grunde, wie oben berechnet.





**Abbildung 3.12:** Dissoziationsenergien für He-HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> mit SAPT aus Gleichung (121) errechnet im Vergleich zu den extrapolierten SAPT/(D,T)Z-Referenzwerten für 16831 Punkte. Die mit aug'-cc-pVDZ und aug'-cc-pVTZ extrapolierten Werte sind auf der Ordinate zu finden, die nach Gleichung (121) gefitteten auf der Abzisse.<sup>H5</sup>

Die verschiedenen Werte wurden dann Basissatzextrapoliert. Für den großen Gridsatz mit 43886 Punkten wurde auf die aug'-cc-pVTZ-Rechnungen verzichtet, da wir einen nahezu perfekten Fit erhalten, wenn wir die Dispersionsenergie der aug'-cc-pVDZ-Rechnungen lediglich skalieren, wie in Abbildung 3.12 (in atomaren Einheiten) gezeigt ist:

$E_{Disp}(cbs) = 1.31 \times E_{Disp}(DZ) - 0.0035 \times [E_{Disp}(DZ)]^2$	(121)
---	-------

Ein weiterer Vorteil von DFT-SAPT ist, dass eine Separation in Einzelterme möglich ist.

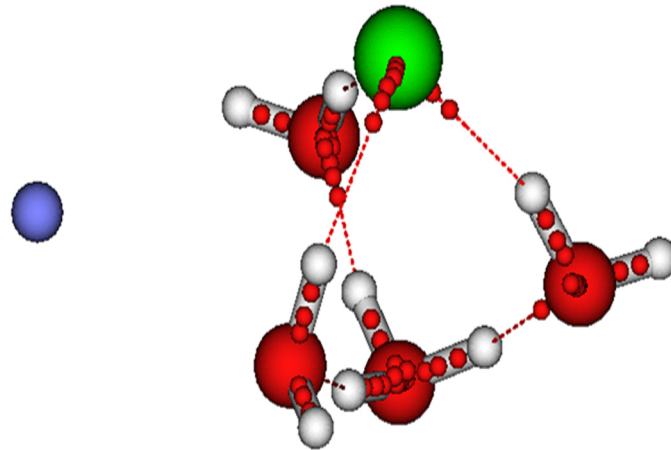
### **(b) Fit des Kraftfeldes**

Mit den ermittelten Referenzdaten soll ein Kraftfeld für die Wechselwirkung eines Helium-Atoms mit den Cl-, H- und O-Atomen in (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>HCl gefittet werden. Dieses Kraftfeld beinhaltet einen van-der-Waals- (Dispersionsteil aus Gleichung (104)), einen Repulsions- und einen Induktionsteil, wobei beide in Summe die Gesamtwechselwirkungsenergie ergeben.

Um die richtige Asymptotik für das Kraftfeld zu erhalten, wurden die anisotropen C<sub>6</sub>-Koeffizienten für den HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>-Cluster mit DFT-SAPT errechnet. Diese lagen zwischen 46.0 und 47.3 atomaren Einheiten (E<sub>h</sub>/a<sub>0</sub><sup>6</sup>). Wenn wir eine Additivität der Dispersionskoeffizienten voraussetzen, ergeben sich daraus Werte zwischen 11.0 und 19.0 atomare Einheiten für Chlor, zwischen 4.5 und 8.5 atomare Einheiten für Sauerstoff und zwischen 0.0 und 2.0 atomare Einheiten für Wasserstoff, so dass der durchschnittliche addierte Wert aller Atome 50.0 atomare Einheiten ist. Es war nicht nötig, die C<sub>8</sub>-Koeffizienten zu beschränken, da diese durch die Fitprozedur automatisch physikalisch sinnvolle Werte einnahmen. Weiterhin wurden die einzelnen Punkte gewichtet, und zwar mit 1, wenn der Absolutwert der Referenzenergie weniger 1.05 kJ/mol (nahe des errechneten absoluten Minimums) beträgt, und mit 1/(E<sub>ref</sub> + 1) für alle anderen Werte.

Um die Anisotropie und die verschiedenen Bindungssituationen zwischen den einzelnen Atomen besser beschreiben zu können, wurden zusätzliche Zentren neben den Atomzentren eingeführt, auf denen jeweils Kraftfeld-Parameter gefittet werden. Diese sind auf den Verbindungslinien zwischen

Chlor bzw. Sauerstoff und Wasserstoff aufgespannt, und verhalten sich wie folgt: Wenn ein Wasserstoffatom sehr weit vom Einzelatom entfernt ist, wird die Ladungsverteilung symmetrisch, die Punkte sind auf dem Chlor bzw. dem Sauerstoffatom. Der Gesamtwert der Koeffizienten des Einzelatoms bleibt jedoch erhalten, wenn ein weiterer Punkt hinzugefügt wird. Daher wird dieser am Zentralatom wiederum abgezogen. Ist jedoch eine Bindung vorhanden, sind die zusätzlichen Punkte, je nach Abstand zum Wasserstoffatom, auf der O-H bzw. Cl-H Achse zu finden.



**Abbildung 3.13: Die zusätzlichen Punkte des Kraftfeldes (hier drei, kleine rote Punkte pro X-H Bindung) auf den Verbindungslinien zwischen Sauerstoff (rot) /Chlor (grün) und Wasserstoff (weiß), wobei das Helium-Atom in blau gezeigt ist.**<sup>HS</sup>

Die Positionen dieser ( $j$ ) Pseudo-Punkte (in Abbildung 3.13 werden  $j=3$  Punkte dargestellt) berechnen sich aus:

$\vec{R}_i = \vec{R}_{O,Cl} + \vec{R}_{O-H,Cl-H} \frac{ \vec{R}_{O-H,Cl-H} }{b_3(i)} \exp \left[ 1 - \frac{ \vec{R}_{O-H,Cl-H} }{b_4(i)} \right]$	(122)
---	-------

mit  $b_3$  und  $b_4$  als fit-Parametern. Das Kraftfeld ermittelt sich aus einem modifizierten Buckingham-Potenzial, zusammen mit den Summen, die aus den Pseudo-Punkten  $j \in S_i$  resultieren, die für die Wasserstoffatome wegfallen (die Werte dieser Punkte müssen an den Atomzentren wieder abgezogen werden):

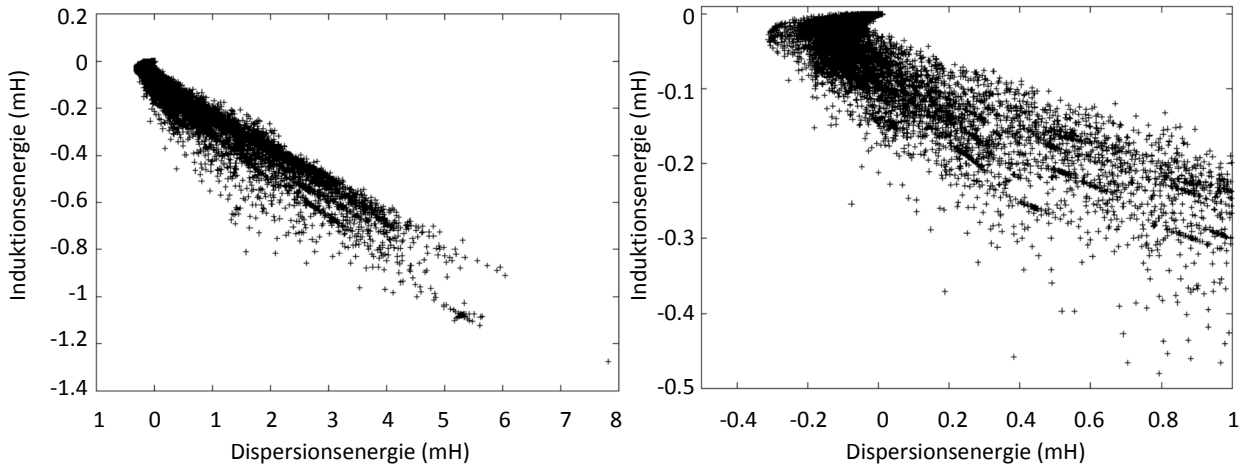
$V_{int} = V_{vdW} + V_{ind}$ $V_{vdW} = \sum_i^{N=Atome} A(i) \exp[-b_1(i)r_i] - \sum_{j \in S_i} A(j) \exp[-b_1(j)r_i] - \frac{C_6(i) - \sum_{j \in S_i} C_6(j)}{r_i^6 - \gamma_i^6} - \frac{C_8(i) - \sum_{j \in S_i} C_8(j)}{r_i^8 - \gamma_i^8}$	(123)
---	-------

Es wurde auch versucht, die Induktionsenergie separat zu fitten:

$V_{ind} = -\frac{1}{2} \alpha \left\{ \sum_i^{N=Atome} q(i) \frac{\vec{r}_i}{r_i^3} \left[ 1 - \exp(-b_2(i)r_i) \left( 1 + b_2(i)r_i + \frac{b_2^2(i)r_i^2}{2} \right) \right] - \sum_{j \in S_i} q(j) \frac{\vec{r}_i}{r_i^3} \left[ 1 - \exp(-b_2(j)r_i) \left( 1 + b_2(j)r_i + \frac{b_2^2(j)r_i^2}{2} \right) \right] \right\}^2$	(124)
--	-------

Dies brachte jedoch keine Verbesserung. Gründe dafür liegen in der recht guten Korrelation zwischen Induktions- und Dispersionsenergie, die in Abbildung 3.14 gezeigt ist, sowie den relativ kleinen Werten für die Induktionsenergie.

Da das Potenzial ein nicht-bindendes Potenzial für die Helium-Wechselwirkung mit dem HCl/Wasser-Cluster ist, werden lediglich die Terme aus Gleichungen (123) und (124) benötigt.



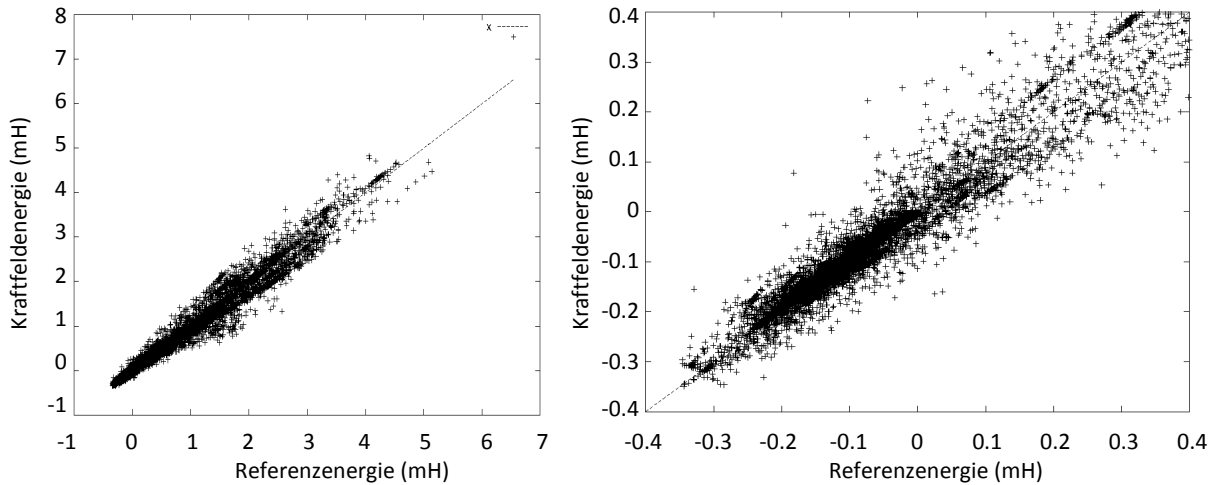
**Abbildung 3.14: Induktionsenergie (Ordinate) im Vergleich zur Dispersionsenergie (Abzisse). Rechts ist eine Vergrößerung der linken Abbildung für He-HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.<sup>H5</sup>**

Schließlich wurden alle nicht-linear abhängigen Werte  $b$  mit einem bound-simulated-annealing-Algorithmus numerisch errechnet, während die linear abhängigen Werte  $A$ ,  $C_6$  und  $C_8$  mit einem bound-weighted least-squares Algorithmus analytisch ermittelt wurden. Das beste ermittelte Potenzial hatte lediglich 18 Koeffizienten, die in Tabelle 3.27 dargestellt sind:

**Tabelle 3.27: Koeffizienten des ermittelten Kraftfeldes, siehe Gleichung (123), in atomaren Einheiten. Die Induktion wurde in den van-der-Waals Term hineingenommen, siehe Text.<sup>H5</sup>**

	Koeffizient		Koeffizient		Koeffizient		Koeffizient
$C_6(\text{Cl})$	11.0	$b_3(\text{ClH},1)$	1.78	$A(\text{Cl})$	67.95	$A(\text{H})$	0.32
$C_8(\text{Cl})$	765.09	$b_3(\text{ClH},2)$	0.49	$b_1(\text{Cl})$	1.98	$b_1(\text{H})$	1.62
$C_8(\text{ClH},2)$	64.10	$b_3(\text{OH},1)$	1.08	$A(\text{O})$	5.37		
$C_6(\text{O})$	4.50	$b_3(\text{OH},2)$	8.00	$b_1(\text{O})$	1.68		
$C_8(\text{O})$	306.79			$A(\text{OH},2)$	1.84		
$C_8(\text{OH},1)$	375.04			$b_1(\text{OH},2)$	1.20		

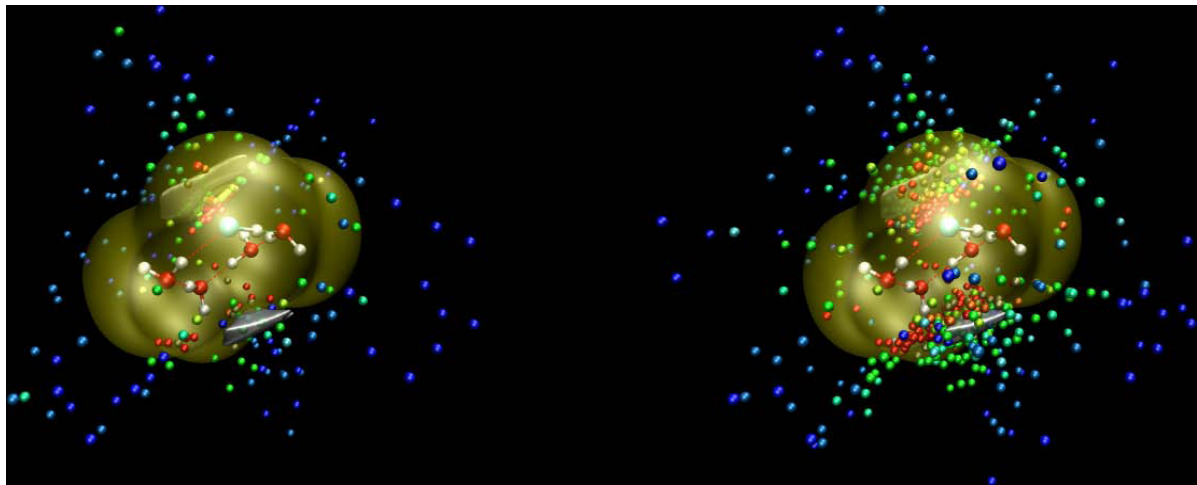
Alle  $C_6$ -Koeffizienten nehmen die kleinsten, möglichen Werte an, wobei auf den Wasserstoffatomen nur repulsive Beiträge vorhanden sind. Der Fehler des Kraftfeldes liegt bei 0.144 kJ/mol für jeden einzelnen Gridpunkt. Weitere Terme, wie weitere zusätzliche Punkte über zwei pro Sauerstoff- bzw. Chloratom, brachten keine signifikante Verbesserung. Die Korrelation zwischen den errechneten Werten ist in Abbildung 3.15 für das kleine Grid, an das das Kraftfeld angepasst wurde, dargestellt; nur sehr wenige Punkte weichen von den Referenzwerten ab. In Abbildung A.3.1 im Anhang wurde dann das semiempirische Kraftfeld auf das große Grid angewendet, mit einem ähnlichen Resultat und einem Fehler von 0.207 kJ/mol pro Punkt.



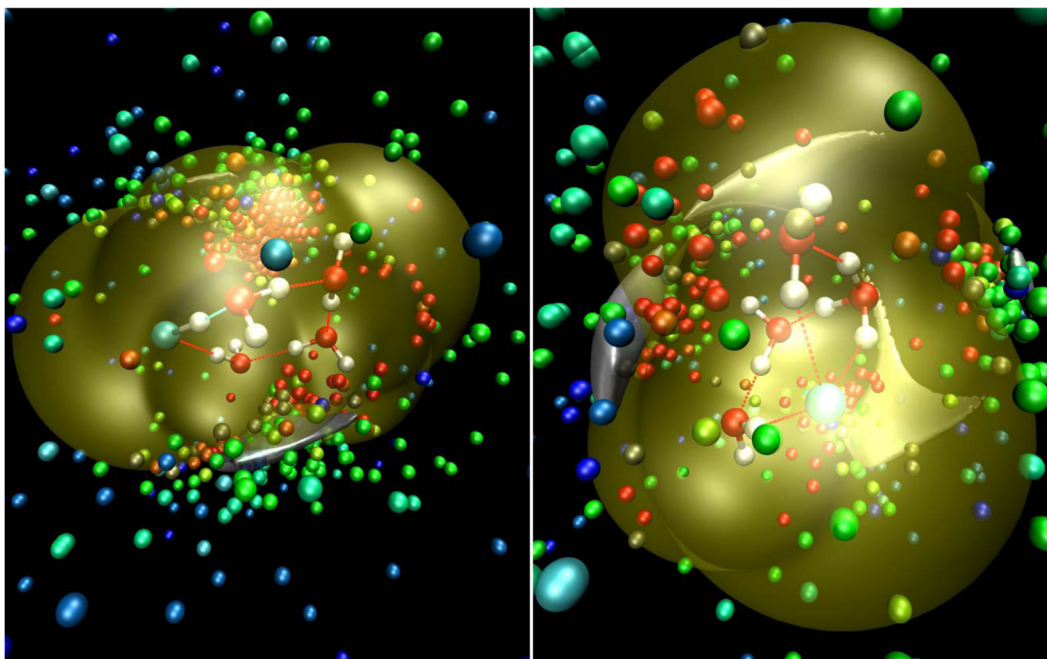
**Abbildung 3.15:** Berechnete Referenzenergien für He-HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> im Vergleich zu den Energien des Kraftfeldes für das kleine Grid, an welches die Werte angepasst wurden. Abbildung A.3.1 im Anhang gibt die Werte für das große Grid wieder. <sup>H5</sup>

**(c) Validierung**

Um herauszufinden, welche Punkte schlecht beschrieben werden, ob diese signifikant sind und weiterhin die atomzentrierten Grids eine vernünftige Beschreibung der Potentialfläche darstellen, wurden für verschiedene Strukturen die Einzelpunkte untersucht.



**Abbildung 3.16:** Die Potenzialfläche für das Helium-HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>-Potential. Innerhalb der goldenen Fläche ist das Potenzial repulsiv, innerhalb des silbernen Bereichs (an den Rändern der goldenen Fläche über und unter dem Cluster) das Potenzial besonders attraktiv. Die roten und orangen Punkte bedeuten besonders große Fehler, grüne und blaue Punkte kleine Fehler. Links das kleine, rechts das große Grid. <sup>H5</sup>



**Abbildung 3.17: Die Potenzialfläche für die Helium-  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Potenziale. Innerhalb der goldenen Fläche ist das Potenzial repulsiv, innerhalb des silbernen Bereichs das Potenzial besonders attraktiv. Die roten und orangen Punkte implizieren besonders große Fehler, grüne und blaue Punkte kleine Fehler.<sup>H5</sup>**

Wie aus den Abbildungen 3.16 und 3.17 erkennbar wird, ist das atomzentrierte Grid besonders gut dazu geeignet, das Minimum zu beschreiben, was wiederum den Erfolg erklärt, den die Dichtefunktionalmethode mit der Anwendung dieser numerischen Grids hat: Besonders im Minimum sind viele Punkte vorhanden. Das Kraftfeld beschreibt, auch wegen der Gewichtung, gerade in diesen besonders wichtigen Punkten die Referenzwerte sehr gut, während der repulsive Teil innerhalb der goldenen Fläche einen größeren Fehler aufweist. Auf der anderen Seite ist das weniger folgenschwer, da sich die Heliumatome in einer anschließenden QM/MM Simulation so gut wie nicht in diesem sehr repulsiven Bereich aufhalten werden.

Zur weiteren Validation des Kraftfeldes wurden zusätzliche Systeme und Trajektorienpunkte berechnet: ein Trajektorienpunkt, in dem vor allem  $\text{He}\dots\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_3$  vorhanden und ein weiteres  $\text{H}_2\text{O}$  lediglich lose assoziiert ist,  $\text{He}\dots\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_5$  sowie  $\text{He}\dots\text{HCl}$  und  $\text{He}\dots\text{H}_2\text{O}$ . Die Ergebnisse sind in den Abbildungen A.3.2 bis A.3.6 im Anhang zu finden. Für die verschiedenen, weiteren Validationssätze bringt das Kraftfeld gemischte Ergebnisse. Der weitere Punkt, der  $\text{He}\dots\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_3+\text{H}_2\text{O}$  beschreibt, erzielt ähnlich gute Ergebnisse wie  $\text{He}\dots\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$ , mit dem Unterschied, dass das Kraftfeld einen Teil der Referenzwerte etwas unterschätzt, was vor allem im rechten Bild von Abbildung A.3.2 im Anhang sichtbar wird. Für  $\text{He}\dots\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_5$ , für das 45 verschiedene Gasphasencluster einer Car-Parrinello-Molekulardynamik Simulation in der Gasphase verwendet wurden, entsteht eine zweite Linie in Abbildung A.3.4 im Anhang, welche die Referenzwerte überschätzt.  $\text{He}\dots\text{HCl}$  und vor allem  $\text{He}\dots\text{H}_2\text{O}$  werden nicht sonderlich gut durch das Kraftfeld beschrieben, speziell  $\text{He}\dots\text{H}_2\text{O}$  zeigt große Abweichungen. Da es jedoch aufgrund der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $\text{H}_2\text{O}$ -Dimeren (um die 20 kJ/mol) im Vergleich zur  $\text{He}\dots\text{H}_2\text{O}$ -Dissoziationsenergie von 0.4 kJ/mol extrem unwahrscheinlich ist, dass sich ein Wassermolekül aus dem  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Cluster vollständig herauslöst, ist das neue Kraftfeld sehr wahrscheinlich dennoch gut dazu geeignet, die  $\text{He}\dots\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$ -

Interaktion genau genug zu beschreiben, da in der QM/MM-Rechnung ohnehin viele weitere Näherungen gemacht werden.

Die Kraftfelder wurden angewendet und  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$  in Helium ist bereits publiziert.<sup>314</sup> Hier stellte sich heraus, dass die eigentlichen Minimums-Molekularstrukturen durch den Helium-Cluster nicht beeinflusst werden. Sehr wohl beeinflusst wird jedoch die Molekulardynamik, daher die nicht-Minimumsstrukturen und die Potenzialenergiehyperfläche. Die Atome sind in dem Helium-Cluster weitaus lokalisierter, und der  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Cluster ist stärker zusammengedrückt als in der Gasphase: So wird die Verteilung durch die Dynamik von Cl zu einem Volumen von 60-70% komprimiert und die von Wasserstoff zu einem Volumen von ca. 80%. Vor allem die Verteilungsfunktionen der Atome, die am Protontransfer teilnehmen, zeigen eine viel geringere Fluktuation durch die einbettenden Heliumatome, was den Proton-Transfer unwahrscheinlicher macht.

## 3.2 Im molekularen Festkörper

### 3.2.1 Untersuchung von supramolekularen Synthonen mit MMH-2<sup>H6</sup>

Eine der ganz großen Herausforderungen für die theoretische Chemie ist die Kristallstrukturvorhersage. Mit mehr als einer Millionen bekannter Kristallstrukturen, davon derzeit über 650.000 Einträge organischer Verbindungen mit mindestens einer C-H Bindung in der Cambridge Crystallographic Database (CSD) ist es überraschend, dass es kein allgemeines Verfahren gibt, eine Kristallstruktur aus einer chemischen Strukturformel zu berechnen. Dies ist umso erstaunlicher, als die große Regelmäßigkeit und Symmetrie eines Kristallgitters solche Verfahren vereinfachen sollte. Dabei hat es nicht an Versuchen gefehlt, mit sogenannten ‚blind tests‘ den Experten für die Berechnung von Kristallstrukturen eine chemische Strukturformel relativ kleiner Moleküle mit maximal ca. 20 nicht-Wasserstoffatomen zu präsentieren, die innerhalb weniger Monate Vorschläge erarbeiten sollten, die Kristallstrukturen vorherzusagen, die bis dahin nur den Organisatoren des Tests bekannt waren. Es gab seit 1999 fünf solcher Tests, die mit wechselndem Erfolg die korrekten Resultate präsentieren konnten.<sup>315</sup> Dabei war eine große Vielzahl möglicher und unterscheidbarer Kristallpackungen, deren Packungsenergien innerhalb eines Energiefensters oberhalb des Minimums von maximal 10-20 kJ/mol lagen, meist berechnet mit Kraftfeldern, semiempirischen und quantenchemischen Methoden oder mit Mischungen daraus. Die Problematik bestand und besteht nach wie vor darin, die Kristallstrukturen zu identifizieren, welche tatsächlich existieren, zumal auch polymorphe Kristallstrukturen vorkommen, die oberhalb des globalen Minimums liegen aber dennoch als metastabile Substanzen verfügbar sind. Einer der Ansätze die Auswahl zu treffen besteht zunächst darin, unter den bekannten und ähnlichen, die stabilen und wahrscheinlichen Verknüpfungsmotive im Kristallgitter zu lokalisieren. Diese wurden von G. R. Desiraju als supramolekulare Synthone bezeichnet, was zu der Disziplin des ‚Crystal Engineering‘ führte.<sup>316</sup> Mit diesen und statistischen Ansätzen war es in einigen Fällen bislang möglich, eine Kristallstruktur vorherzusagen. Die Ansätze über die supramolekularen Synthone scheinen nach wie vor als erfolgversprechend und daher scheint eine Vorgehensweise, welche diese Ansätze verwendet, als attraktiv.

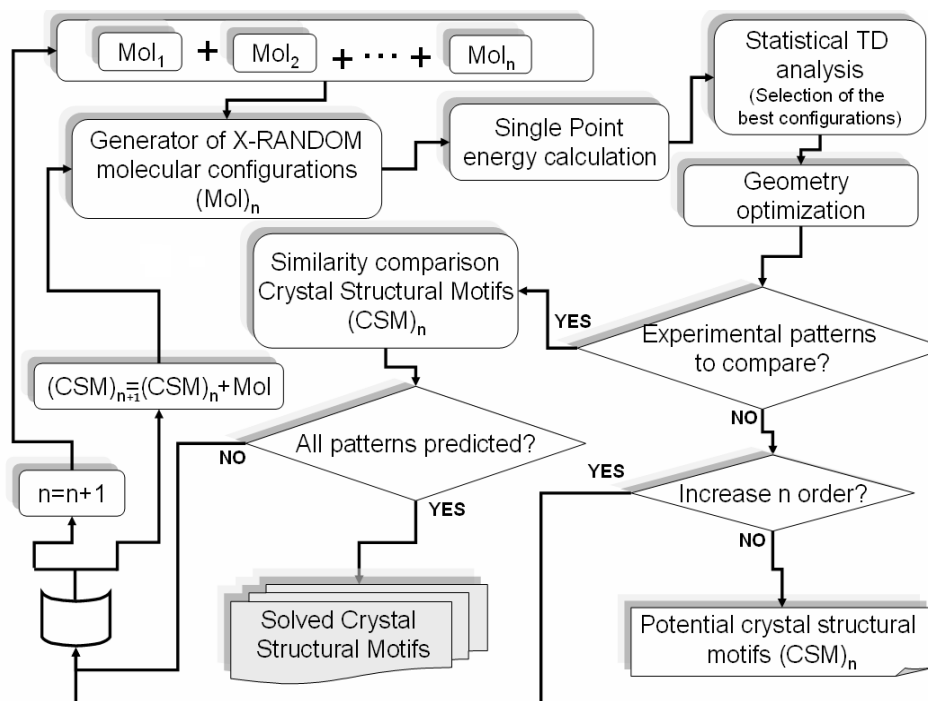
Die in gewisser Hinsicht für den theoretischen Chemiker am einfachsten zu ermittelnde Größe ist die jeweilige Stabilität des einzelnen Kristalls, dessen Packung zunächst als bekannt vorausgesetzt wird,

also dessen Enthalpie ohne Nullpunktsschwingung, angenähert die Sublimationsenergie der Moleküle in die Gasphase. Dabei ist jedoch zu beachten:

- Sowohl die Nullpunktsschwingung, als auch der Einfluss der Anharmonizitäten auf die Schwingung und auf die Gleichgewichtsstruktur ( $R_e-R_0$ ) spielt eine Rolle.
- Da die Kristallisation nie bei null Kelvin durchgeführt werden kann, sind grundsätzlich entropische Effekte zu berücksichtigen.
- Beim Kristallwachstum sind weiterhin kinetische Effekte von Bedeutung. Zunächst sind Kristallkeime überkritischer Größe erforderlich, diese bestimmen zunächst die Kristallpackung bei den Bedingungen des augenblicklichen Wachstums, d.h. Temperatur, Druck, Solvenzmoleküle, u.v.a. Bei Änderungen von Druck und Temperatur können Phasenumwandlungen in stabilere oder in metastabile Polymorphe stattfinden; ob diese metastabilen Polymorphe stabil sind, hängt von den Übergangsenergien in die anderen Formen ab.

Trotz dieser kaum überwindbar erscheinenden Schwierigkeiten kann es lohnend sein, sich der Herausforderung des CSP (crystal structure prediction) zu stellen, wenn die Möglichkeiten zur Verfügung stehen, ein Molekül mit periodischen Randbedingungen, d.h. im Kristallgitter mit hochgenauen Methoden zu berechnen.

Daher wurden einige Ansätze versucht und teils verfeinert, welche der CSP dienen können und sich einiger bereits erfolgreich eingesetzter Methoden zum Generieren der Kristallstruktur bedient. Die hier zu besprechenden Verfahren (MMH-Multiple-Minima Hypersurfaces) besitzen folgende Charakteristika, die in Abbildung 3.18 dargestellt sind:



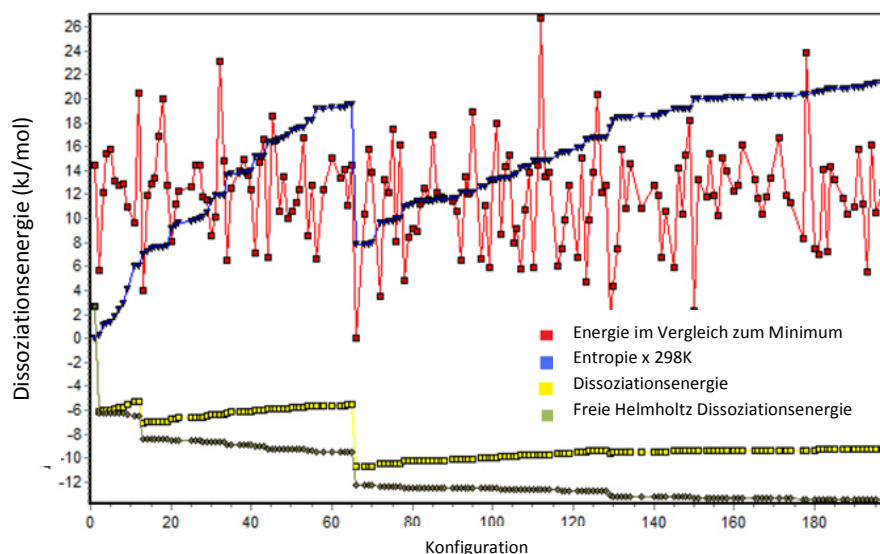
**Abbildung 3.18: Schematische Darstellung der MMH-2 Prozedur, um strukturelle Eigenschaften in Molekülkristallen vorherzusagen. "Statistical TD analysis" impliziert eine temperaturabhängige, statistische Analyse.**<sup>H7</sup>

In MMH-1<sup>317-322</sup> werden verschiedene Strukturen folgendermaßen generiert:

1. Zufällige Auswahl verschiedener, zufälliger molekularer Konfigurationen durch die Platzierung beispielsweise eines Monomers B in einer Box, wobei in der Mitte der Box Monomer A ist.
2. Geometrieoptimierung mit einer semiempirischen Methode wie AM-1.
3. Selektion einer bestimmten Anzahl der wichtigsten Konformationen und einfache Berechnung der Entropie und Boltzmann-Verteilungsdichten durch deren Energieunterschiede.

In MMH-2 wurde diese Prozedur verfeinert (Abbildung 3.18):

1. Zufällige Auswahl verschiedener, zufälliger molekularer Konfigurationen durch die Platzierung beispielsweise eines Monomers B in einer Box, wobei in der Mitte der Box Monomer A ist.
2. Single-Point Berechnungen jeder einzelnen Konformation, im ersten Schritt mit einer semiempirischen Methode wie AM-1, danach entweder mit DFT-D oder post-Hartree-Fock Methoden.
3. Selektion einer bestimmten Anzahl der wichtigsten Konformationen, einfache Berechnung der Entropie und Boltzmann-Verteilungsdichten durch deren Energieunterschiede. Außerdem können Temperatureffekte mit einbezogen werden.
4. Geometrieoptimierung mit einer semiempirischen Methode wie AM-1 oder in späteren Schritten mit DFT-D.
5. Selektion der strukturellen, einzelnen Motive und entweder Vergleich mit dem Experiment oder Erhöhung der Anzahl der Monomere.



**Abbildung 3.19:** Die 200 mit MMH-2/AM-1 ermittelten Konfigurationen des Acetamid-Dimers und deren Dissoziationsenergien in kJ/mol. In rot sind die jeweiligen relativen Dissoziationsenergien im Vergleich zum globalen Minimum (bei 0 kJ/mol) dargestellt; in blau der Entropiebeitrag, der durch die verschiedenen (nahezu entarteten Konfigurationen entsteht); in gelb die Dissoziationsenergien im Vergleich zum Dissoziationslimit; in grün die freien Energien im Vergleich zum Dissoziationslimit. Die Entropien und freien Enthalpien sind jeweils abhängig davon, welche der Konfigurationen hinzugefügt wurde und welchen Energiewert diese hat, da die einzelnen Konfigurationen nicht nach den Dissoziationsenergien sortiert sind. Somit steigt die Dissoziationsentropie an, wenn neue Energien relativ nahe an der Minimumsstruktur addiert werden und fällt, wenn eine weitere, niedrigere Minimumsstruktur hinzuaddiert wurde.<sup>H7</sup>



Wenn die thermodynamischen Kriterien sowohl der Kristallisationskeime als auch der Festkörperstruktur berücksichtigt werden könnten, würde MMH-2 (in Kombination mit einer Methode, die die thermodynamischen Eigenschaften exakt bestimmt) in der Lage sein, exakte Vorhersagen für Kristallstrukturen zu treffen. Dennoch ist MMH-2, auch wenn selbst automatisiert, noch keine automatische Methode, um eine sichere thermodynamische Voraussage zu treffen. In diesem Fall wurde allerdings MMH-2 angewendet, um die mit der Methode ermittelten strukturellen Eigenschaften mit den experimentellen Kristallstrukturen zu vergleichen.

Abbildung 3.19 zeigt eine Beispielrechnung für Acetamid. Dort ist der erste Schritt das Dimer, von dem 200 verschiedene Konfigurationen ermittelt wurden. Diese wurden dann, wie in Abbildung 3.18 dargestellt, in einer Similaritätsanalyse mit den experimentellen Daten nach der folgenden Formel verglichen:

$$\text{Similaritätsindex}_{j=\text{Molekül}} = \frac{\sum_{i=1}^{N=\text{Atome}} C_{i,j}(\varepsilon)}{N}$$

$$C_{i,j}(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{falls } r(i,j) \leq \varepsilon \\ 0.05 \times (r_{\max} - r(i,j)) & \text{falls } \varepsilon < r(i,j) \leq r_{\max} \\ 0 & \text{falls } r(i,j) > r_{\max} \end{cases}$$

(125)

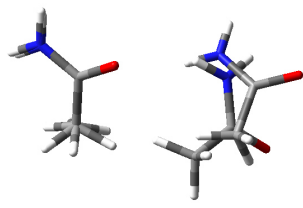
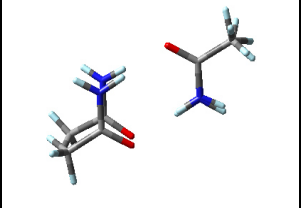
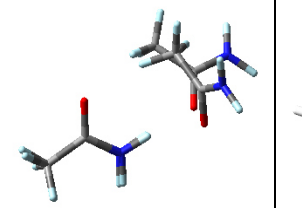
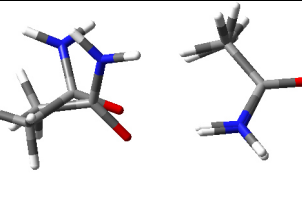
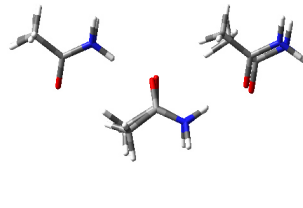
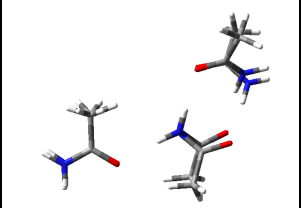
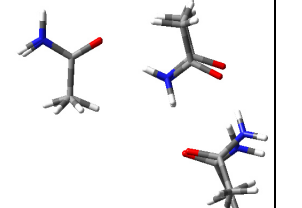
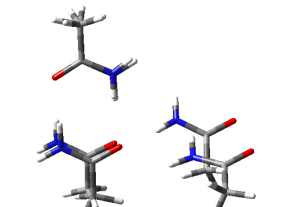
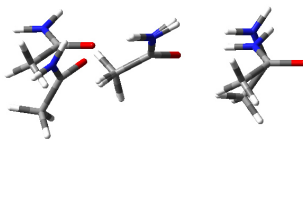
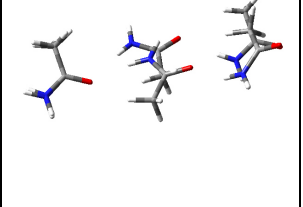
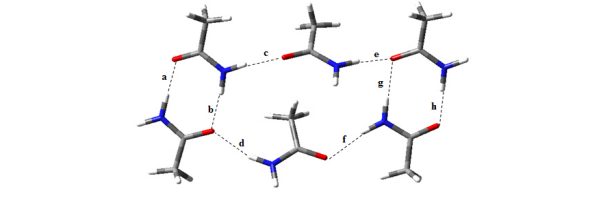
			
<b>d<sub>1</sub></b>	<b>d<sub>2</sub></b>	<b>d<sub>3</sub></b>	<b>d<sub>4</sub></b>
<b>D<sub>e</sub> = -9.60 kcal/mol</b>	<b>D<sub>e</sub> = -15.34 kcal/mol</b>	<b>D<sub>e</sub> = -11.33 kcal/mol</b>	<b>D<sub>e</sub> = -9.45 kcal/mol</b>
			
<b>t<sub>1</sub></b>	<b>t<sub>2</sub></b>	<b>t<sub>3</sub></b>	<b>t<sub>4</sub></b>
<b>D<sub>e</sub> = -19.44 kcal/mol</b>	<b>D<sub>e</sub> = -21.81 kcal/mol</b>	<b>D<sub>e</sub> = -22.88 kcal/mol</b>	<b>D<sub>e</sub> = -22.77 kcal/mol</b>
			
<b>t<sub>5</sub></b>	<b>t<sub>6</sub></b>	<b>h</b>	
<b>D<sub>e</sub> = -18.64 kcal/mol</b>	<b>D<sub>e</sub> = -19.12 kcal/mol</b>	<b>D<sub>e</sub> = -66.7 kcal/mol</b>	

Abbildung 3.20: MP2/aug'-cc-pVQZ errechnete Dimer (d) und mit MP2/aug'-cc-pVTZ errechnete Trimerstrukturen (t) und das Hexamer (h) (alle Strukturen stimmen mit dem Experiment überein) zusammen mit deren Minimums-Dissoziationsenergien. Von den Dimerstrukturen sind d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub> und d<sub>4</sub> in dem einen Polymorph zu finden, d<sub>3</sub> und d<sub>4</sub> in dem zweiten. Von den Tetrameren sind t<sub>2</sub>, t<sub>3</sub>, t<sub>4</sub>, t<sub>5</sub> und t<sub>6</sub> in dem einen Polymorph zu finden, t<sub>1</sub> und t<sub>6</sub> in dem zweiten.<sup>H7</sup>

Hierbei ist  $r_{max}$  der maximale Abstand, für den die Similaritätsanalyse ausgeführt wird,  $r(i,j)$  der Abstand zwischen den Atomen und  $\varepsilon$  ist das Similaritätskriterium. Nach diesem Kriterium wurden verschiedene Dimer-, Trimer- und Hexamerstrukturen mit den zwei experimentell ermittelten Polymorphstrukturen verglichen und kategorisiert. In jedem Fall ist die Struktur der niedrigsten Energie in den experimentellen Strukturen wiederzufinden. Speziell in größeren Strukturen wie dem Hexamer entsprechen die experimentell gefundenen Strukturen auch den berechneten, siehe Abbildung 3.20.

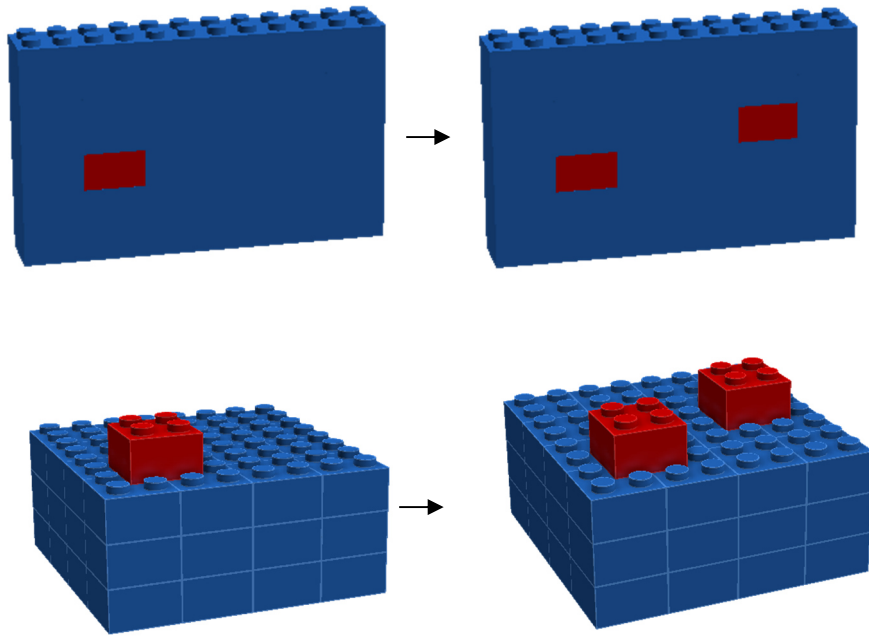
Die einzelnen mit MMH-2 bestimmten, experimentell gefundenen Dimere besitzen in Abbildung 3.20 eine bis zu 6 kcal/mol höhere Energie als das Dimer mit der geringsten Energie. Dies bedeutet, dass, wenn diese Methode zur Vorhersage von Kristallstrukturen verwendet wird, hier relativ viele unterschiedliche, auch energetisch (6 kcal/mol) höher gelegene Strukturen berechnet werden müssen. Für die Trimere ist das Kriterium (4.5 kcal/mol) geringer, und dieser Trend setzt sich fort. Der Vorteil von MMH-2 ist, dass die Methode einen Kristall von den Monomeren her aufbaut, und somit zumindest (wenn wir Lösungsmittelleffekte vernachlässigen, obwohl diese durch bekannte Einbettungsschemata in der Rechnung berücksichtigt werden könnten) vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus in der Lage ist, einem Mechanismus zum Kristallwachstum zu folgen. Die Größe des zu berechnenden Clusters ist durch die Anzahl der Einzelstrukturen limitiert. Um jedoch Acetamid-Cluster mit mehreren hundert Atomen berechnen zu können, ist eine weiterentwickelte Methode notwendig, die periodische Strukturen oder sehr große Cluster berechnen kann. Eine solche Methode zur Lösung dieses Problems wird im folgenden Kapitel beschrieben.

### 3.2.2 Fragment-basierte QM:QM Methoden<sup>47</sup>

In Kapitel 2.6 wurden QM/MM oder QM/QM-Verfahren vorgestellt. Wenn, wie im molekularen Festkörper oftmals behandelt (wie beispielsweise in Kraftfeldern), die Wechselwirkungen lediglich durch Dimere und Trimere bestimmt werden, bietet es sich an, diese Methode weiterzuentwickeln. Die Idee ist eigentlich recht alt. So wird sie beispielsweise für Wassercluster bereits verwendet.<sup>323,324</sup> Auch verwandt sind verschiedene Schemata wie die Methode der Inkremente<sup>325-333</sup> und in gewisser Hinsicht auch ein lokales MP2,<sup>334</sup> das derzeit im kristallinen Festkörper auf die Berechnung von Energien beschränkt ist. Eine andere Möglichkeit ist DFT-D in den verschiedenen Varianten, wobei für das Ammoniak-Dimer gezeigt wurde, dass DFT-D Probleme damit hat, geringe Energieunterschiede korrekt zu bestimmen. Die Methode der Wahl ist CCSD(T) oder MP2 für Festkörper, wobei es wichtig ist, sowohl Geometrien inklusive Zelldimensionen als auch Frequenzen zu berechnen.

Gleichung (101), in dem das subtraktive QM:MM Schema dargestellt wurde, lässt sich für mehrere Monomere wie in Abbildung 3.21 folgendermaßen umformulieren:

$  \begin{aligned}  E_{HL:LL} &= E_{LL}^{Large} - \sum_n^{N=Monomere} [E_{LL}^{Small}(n) - E_{HL}^{Small}(n)] \\  &= \sum_n^{N=Monomere} (E_{HL}^{Small}(n)) + \Delta E_{Long-Range}  \end{aligned}  $	(126)
--	-------



**Abbildung 3.21: Die QM/QM-Methode für zwei Monomere in einem Kristall als auch zwei Monomere auf einer Oberfläche, die separat berechnet werden.**

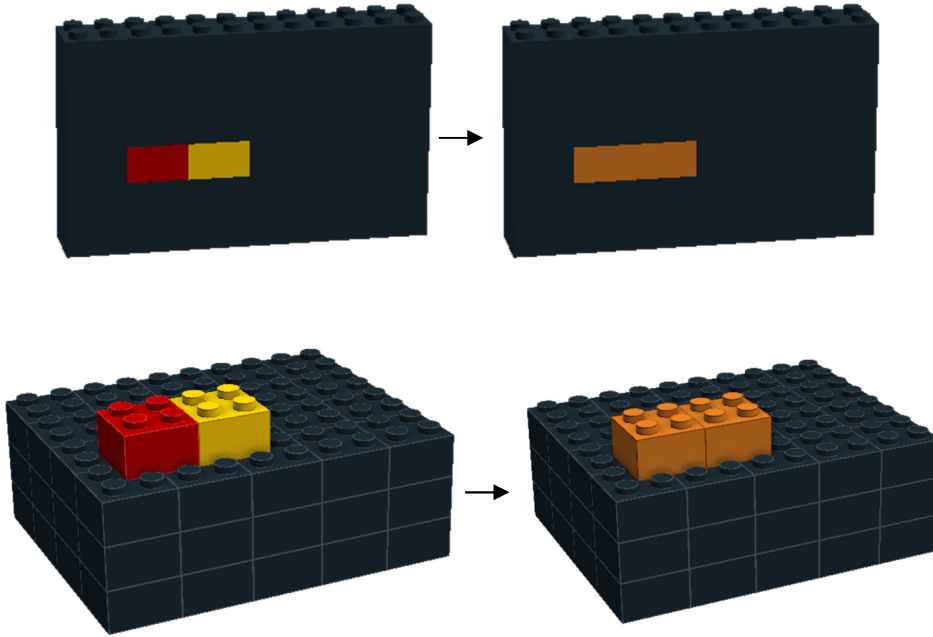
Diese Methode ist, wenn es sich um einen molekularen Kristall oder eine Oberfläche handelt, beispielsweise auf Dimere erweiterbar:

$  \begin{aligned}  E_{HL:LL} = E_{LL}^{Large} &- \sum_i^{N=Dimer} [E_{LL}^{Small}(i) - E_{HL}^{Small}(i)] \\  &- \sum_j^{N=Monomer \in Dimer} [E_{LL}^{Small}(j) - E_{HL}^{Small}(j)] \\  &+ \sum_k^{N=Monomer \notin Dimer} [E_{LL}^{Small}(k) - E_{HL}^{Small}(k)]  \end{aligned}  $	(127)
---	-------

Dies ist äquivalent zu:

$  \begin{aligned}  E_{HL:LL} = E_{LL}^{Large} &- \sum_i^{N=Dimer} \left[ \begin{array}{l} (E_{LL}^{Small}(i) - E_{HL}^{Small}(i))_{Dimer} \\ -(E_{LL}^{Small}(i) - E_{HL}^{Small}(i))_{Monomer1} \\ -(E_{LL}^{Small}(i) - E_{HL}^{Small}(i))_{Monomer2} \end{array} \right] \\  &+ \sum_j^{N=Monomer} [E_{LL}^{Small}(j) - E_{HL}^{Small}(j)]  \end{aligned}  $	(128)
--	-------

Hier werden jeweils die Dimere als gemeinsame Fragmente betrachtet (Abbildung 3.22), so dass alle Zweikörperwechselwirkungen im molekularen Kristall oder im großen Cluster mit einer High-Level-Methode bzw. alle Drei- und Mehrkörperwechselwirkungen mit der Low-Level-Methode genähert werden können.

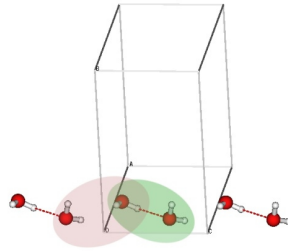


**Abbildung 3.22: Schematische Darstellung der Methode, in der zwei nahe beieinanderliegende Monomere als ein einziges Dimer berechnet wird.**

Diese Gleichungen können noch auf Trimere erweitert werden:

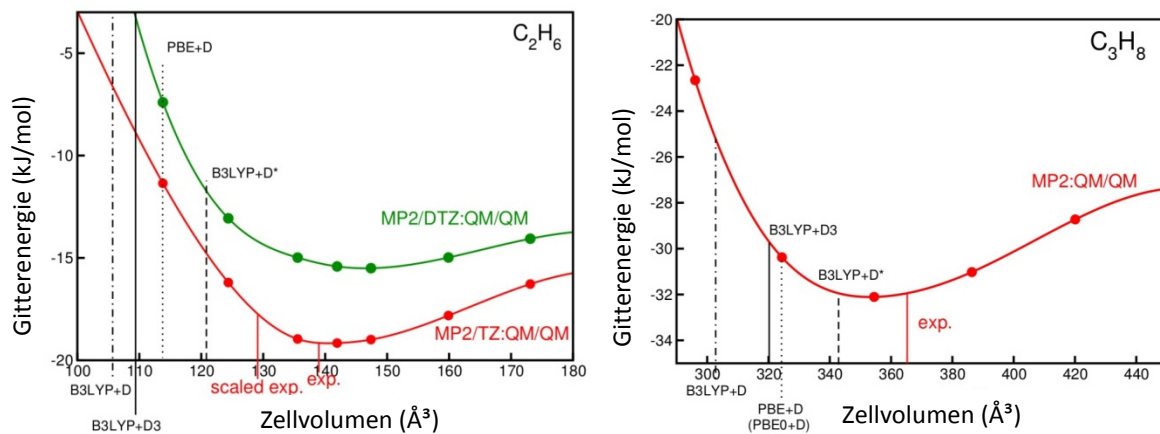
$  \begin{aligned}  E_{HL:LL} = E_{LL}^{Large} &- \sum_i^{N=Trimer} [E_{LL}^{Small}(i) - E_{HL}^{Small}(i)] - \sum_j^{N=Dimer \in Trimer-1} [E_{LL}^{Small}(j) - E_{HL}^{Small}(j)] \\  &+ \sum_k^{N=Monomer \in Dimer-2} [E_{LL}^{Small}(k) - E_{HL}^{Small}(k)] \\  &- \sum_l^{N=Monomer \in Trimer-2} [E_{LL}^{Small}(l) - E_{HL}^{Small}(l)] \\  &+ \sum_m^{N=Monomer \notin Trimer} [E_{LL}^{Small}(m) - E_{HL}^{Small}(m)]  \end{aligned}  $	(129)
--	-------

Für eine Berechnung musste die Prozedur automatisiert und implementiert werden, was bereits geschehen ist. Weiterhin musste die Periodizität berücksichtigt werden (Abbildung 3.23), da ein Monomer über die Grenzen der Einheitszelle hinaus mit einer zweiten interagieren kann.



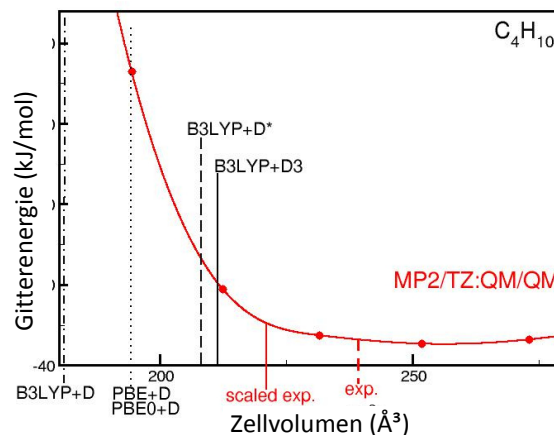
**Abbildung 3.23:** Eindimensionale Wasserkette, die aufzeigt, welche Dimere berechnet werden müssen. Das grüne Wasserdimer liegt innerhalb der Einheitszelle, das rote Dimer außerhalb- und wird dementsprechend gewichtet.

Der Vorteil im Vergleich zu anderen, vergleichbaren und derzeit verfügbaren Methoden ist, dass nicht nur Geometriegradierten, sondern auch Frequenzen in der gleichen Art und Weise zugänglich sind. Uns ist derzeit keine Methode bekannt, die beispielsweise analytische MP2-Gradienten in einem molekularen Festkörper berechnen kann.



**Abbildung 3.24:** Die Dimer MP2/TZ:QM/QM und MP2/DTZ:QM/QM-Methoden, angewendet auf den Ethan-Kristall und den Propan-Kristall. Das experimentelle Zellvolumen wurde so skaliert, wie es von der Kompression vom Propan-Kristall zu erwarten wäre. Dieser wurde bei sehr tiefer Temperatur mit flüssigem Helium, als auch mit flüssigem Stickstoff gemessen.<sup>H7</sup>

Die neue Methode wurde als erste Anwendung für Alkankristalle in Abbildungen 3.24 und 3.25 getestet, bei denen die van-der-Waals- Wechselwirkung besonders stark sein sollte.



**Abbildung 3.25:** Die Dimer MP2/TZ:QM/QM-Methode, angewendet auf den *n*-Butan-Kristall.<sup>H7</sup>

**Tabelle 3.30: Vergleich der einzelnen Dissoziationsenergien von MP2 und CCSD(T) in kJ/mol für den Ethan-Kristall (oben) und den Propan-Kristall (unten). Der Ethan-Kristall hat beispielweise 7 Dimere (wobei das vierte Dimer 9 Mal vorkommt), deren Interaktionsenergien im Kristall bestimmt wurden, wobei zwei Monomere in der Einheitszelle vorhanden sind. Die Basissätze sind Dunning-(aug-cc-pVXZ)-Basissätze inklusive diffuser Funktionen.**

C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Monomer				MP2						ΔCCSD(T)			beste Absch. <sup>c</sup>
	Nr.	# <sup>a</sup>	1 <sup>b</sup>	2 <sup>b</sup>	DZ	TZ	DTZ	QZ	5Z	Q5Z	DZ	TZ	DTZ	
Fragment	1	1	1	1	3.83	2.53	2.12	2.07	1.87	1.67	0.26	0.22	0.20	1.87
	2	1	1	1	6.24	4.17	3.51	3.54	3.31	3.08	0.18	0.11	0.08	3.16
	3	1	1	1	3.51	2.41	2.03	2.04	1.89	1.75	0.17	0.13	0.12	1.87
	4	9	1	2	6.39	4.54	3.95	3.99	3.76	3.53	0.13	0.09	0.08	3.61
	5	1	2	2	3.85	2.56	2.14	2.12	1.92	1.73	0.27	0.22	0.20	1.93
	6	1	2	2	6.77	4.90	4.30	4.34	4.10	3.87	0.11	0.05	0.02	3.89
	7	1	2	2	4.04	2.47	1.98	2.08	1.90	1.73	0.25	0.21	0.19	1.92
Summe		15			42.9	30.0	25.8	26.1	24.4	22.8	1.2	0.9	0.8	23.6
+ΔL-R <sup>d</sup>					32.2	19.3	15.1	15.4	13.7	12.1				12.9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	monomer				MP2						ΔCCSD(T)			beste Absch. <sup>c</sup>
	Nr.	# <sup>a</sup>	1 <sup>b</sup>	2 <sup>b</sup>	DZ	TZ	DTZ	QZ	5Z	Q5Z	DZ	TZ	DTZ	
Fragment	1	1	1	1	13.42	9.36	8.20	7.88	7.32	6.77	-0.30	-0.37	-0.41	6.36
	2	4	1	2	3.88	2.54	2.07	2.10	1.94	1.79	0.19	0.14	0.11	1.90
	3	1	2	2	13.25	9.25	8.10	7.75	7.19	6.65	-0.31	-0.39	-0.42	6.23
	4	5	1	3	9.26	6.25	5.29	5.31	4.97	4.64	0.17	0.09	0.06	4.70
	5	5	2	3	0.31	0.14	0.08	0.12	0.11	0.10	0.01	0.03	0.00	0.10
	6	1	3	3	13.26	9.25	8.11	7.76	7.20	6.66	-0.30	-0.38	-0.41	6.21
	7	4	1	4	4.22	2.71	2.18	2.11	1.95	1.80	0.21	0.13	0.09	1.89
	8	5	2	4	9.34	6.30	5.34	5.35	5.01	4.67	0.17	0.09	0.06	4.73
	9	4	3	4	3.87	2.53	2.07	2.10	1.94	1.79	0.19	0.14	0.11	1.90
	10	1	4	4	13.40	9.35	8.18	7.87	7.30	6.76	-0.30	-0.38	-0.41	6.35
	11	1	4	4	0.66	0.39	0.29	0.33	0.30	0.27	-0.01	-0.01	-0.01	0.26
Summe		32			49.5	33.1	28.0	27.6	25.9	24.1	0.7	0.2	0.2	24.3
+ΔL-R <sup>d</sup>					48.6	32.2	27.1	26.7	25.0	23.2				23.4

<sup>a</sup>Anzahl (#) der Fragmente im molekularen Festkörper. <sup>b</sup> Die Monomere in der Einheitszelle des Kristalls, deren Wechselwirkungsenergien bestimmt werden. Für Ethan sind zwei Monomere in der Einheitszelle, für Propan vier. <sup>c</sup> Die beste Abschätzung ist MP2/aug-cc-pV(Q,5)Z + ΔCCSD(T)/aug-cc-pV(D,T)Z. <sup>d</sup> Inklusive Long-Range-Korrektur, ΔE<sub>Long-Range</sub>.

In diesem Kapitel wird die Methode an sich diskutiert, auf die Ergebnisse mit DFT-D und den Vergleich mit dem Experiment werden wir in Kapitel 4.3.2 eingehen. In diesem Fall betten wir MP2 in periodisches PBE+D ein.  $E_{LL}^{Large}$  und  $E_{LL}^{Small}$  werden somit mit PBE+D beschrieben:  $E_{HL}^{Small}$  mit MP2, entweder aug-cc-pV(D,T)Z-Basissatz extrapoliert oder lediglich mit dem aug-cc-VTZ-Basissatz. Es wurden alle Dimere mit einem Cut-off von 5 Å in den high-level Bereich berechnet, das heißt, wenn der Abstand der beiden Atome, die am nächsten von Molekül A zu Molekül B liegen, kleiner als 5 Å ist, wird das Dimer mit in die Berechnung in Gleichung (127) einbezogen.

Die Fehler, die wir innerhalb dieser Methode im Vergleich zu der experimentellen Geometrie aus der Röntgenstrukturanalyse<sup>335-337</sup> machen (Energien im Festkörper sind weitaus schwieriger zu bestimmen, als auch der Vergleich mit den theoretischen Werten ist weitaus schwieriger) sind:

- Temperatureffekte und Entropie. Diese sind theoretisch relativ schwierig zu erfassen, besonders bei Gleichgewichtsstrukturen.
- Effekte durch Anharmonizitäten ( $R_e-R_0$ ). Hier ist der Unterschied zwischen dem Minimum in der Dissoziationskurve  $R_e$  und dem Maximum des Erwartungswertes der Wellenfunktion  $R_0$  bei Berücksichtigung der Nullpunktsschwingung gemeint. Auch diese sind nicht einfach zu bestimmen, da ein anharmonisches (zumindest ein quartisches) Kraftfeld ermittelt werden muss, was entweder tatsächlich durchgeführt wird, indem ein Großteil der Potentialenergiehyperfläche errechnet wird, oder indem vierte Ableitungen, durch numerische Differenzierung von zweiten Ableitungen, errechnet werden. Diese Effekte sind in den meisten Fällen relativ klein.

Weiterhin machen wir in der derzeitigen Version weitere Fehler:

- Die High-Level-Methode: Die Zweikörperwechselwirkung wurde lediglich mit MP2 bestimmt. CCSD(T) gibt, wie aus Tabelle 3.30 für die in der Kristallstruktur vorhandenen Ethan- und Propandimere ersichtlich ist, relativ ähnliche Werte für Dissoziationsenergien wie MP2 am Basissatzlimit. Unsere beste Abschätzung ist relativ nahe an den MP2/aug-cc-pV(Q,5)Z-Werten. CCSD(T) scheint die Dissoziationsenergien geringfügig zu erhöhen, was in kleineren Bindungslängen und Zellvolumina resultiert.
- Die High-Level-Methode: Wir haben eine aug-cc-pV(D,T)Z- Basissatzextrapolation bzw. einen triple- $\zeta$ - Basissatz verwendet. Die Summe der Fragmente, die in Tabelle 3.30 dargestellt ist, überschätzt die Dissoziationsenergien der Dimere von Ethan um 2.2, und die von Propan um 3.7 kJ/mol, somit um 8.5% und um 13.2%. Dies würde zu einer Verlängerung der Bindungslängen und zu größeren Zellvolumina führen.
- Die Low-Level-Methode bzw. die Long-Range Korrektur: Für die langreichweitigen Wechselwirkungen haben wir PBE+D verwendet. Da jedoch PBE die kurzreichweitige Dispersion überschätzt, wie wir in Kapitel 3.1.2 sehen konnten, wird die langreichweitige Dispersion mit PBE+D, unabhängig davon, welche Korrektur verwendet wird, automatisch überschätzt, um das richtige Ergebnis zu erzielen. Dieser Effekt wird in Kapitel 4.2 näher betrachtet. Die Unterschätzung der langreichweitigen Dispersion führt zu einer Unterschätzung der Long-Range Korrektur und der Sublimationsenthalpie/Gitterenergie, sie würde somit die Bindungslängen verkürzen und zu kleineren Zellvolumina führen.
- Die Low-Level-Methode bzw. die Long-Range-Korrektur: Diese ist, speziell für Ethan, relativ groß und positiv. Speziell werden die Dreikörper-Wechselwirkungen der Trimere eine Rolle spielen. PBE+D überschätzt, wie im vorherigen Punkt aufgeführt, die kurzreichweitige Dispersion. Sie wird also auch den positiven Term der Dreikörper-Wechselwirkungen überschätzen; eine exaktere Beschreibung würde die Bindungslängen verkürzen und zu kleineren Zellvolumina führen.

Die hier vorgestellte Methode lässt sich, mit einigen Änderungen, auch mit beispielsweise CCSD(T) am Basissatzlimit verwenden, was wiederum bedeutet, dass die Kristallstrukturen molekularer Kristalle bei null K (bei  $R_e$ ) exakt vorhergesagt und mit Experimenten, gemessen mit Heliumkryostaten,<sup>338</sup> verglichen werden könnten.

## 4. Anwendungen: Die Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen

### 4.1 In der Gasphase

#### 4.1.1 Wasserstoffbrücken und deren Eigenschaften<sup>H8,H9,H10,H11,H12</sup>

In Kapitel 3.1.1 wurde bereits die hochgenaue Bestimmung von Dissoziationsenergien von wasserstoffverbrückten Systemen durch Extrapolationsmethoden vorgestellt. Es fragt sich, wie genau Dichtefunktionale sind. Wie wirken sich empirische Dispersionskoeffizienten auf die Genauigkeit der Funktionale aus? Wie genau sind MP2, SCS-MP2 (vorgestellt in Kapitel 2.2.1) und lokales MP2? Wie genau werden Energien im Vergleich zu Geometrien wiedergegeben? Wie schnell wird das Basissatzlimit erreicht? Wie stellen sich schwierige Bindungssituationen dar, wie ist die eines Radikals mit einem Wassermolekül? In diesem Kapitel wird versucht, auf diese Fragen Antworten zu geben.

Die Moleküle, an denen die Methoden getestet werden, sind die gleichen wie in Kapitel 3.1.1, es handelt sich um  $\text{ClH}\dots\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}\dots\text{HF}$ ,  $\text{FH}\dots\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}\dots\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCC}^-\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}\dots\text{HCl}$ ,  $\text{HF}\dots\text{HF}$ ,  $\text{HF}\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}\dots\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3\dots\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OC}\dots\text{HF}$  und  $\text{OH}^-\dots\text{H}_2\text{O}$  aus Abbildung 3.1. Im Unterschied zu Kapitel 3.1.1 sind alle Geometrien vollständig optimiert und können somit zusätzlich verglichen werden.

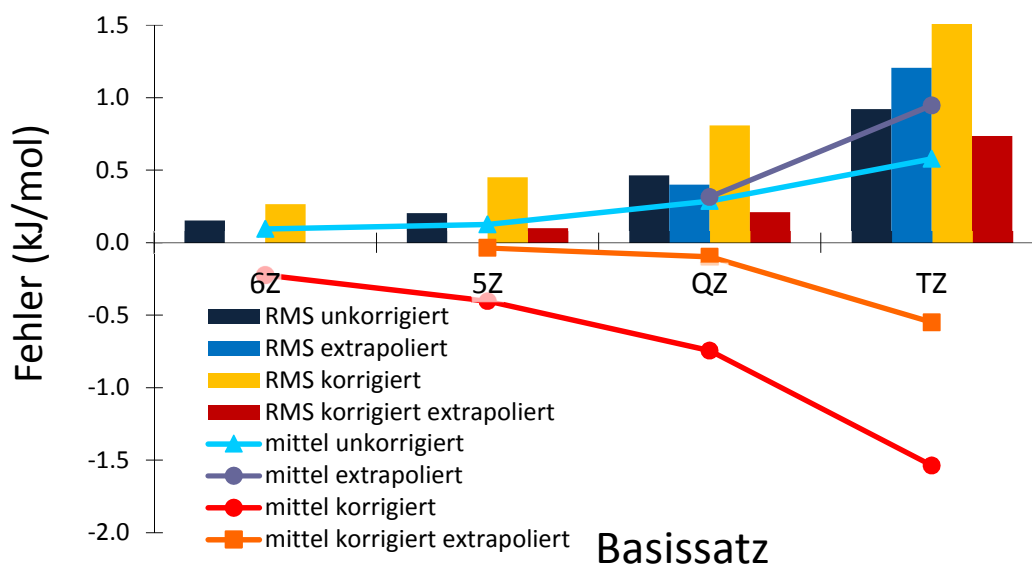


Abbildung 4.1: Basissatzkonvergenz von MP2 im Vergleich zu extrapoliertem, counterpoise-korrigiertem MP2/aug'-cc-pV{5,6}Z. Die Werte wurden ohne  $\text{H}_3\text{O}^+\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-\dots\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCC}^-\dots\text{H}_2\text{O}$  berechnet. "korrigiert" impliziert den counterpoise-korrigierten Wert, "extrapoliert" eine Basissatzextrapolation mit dem jeweils niedrigeren Basissatz nach Gleichung (43). In den Abbildungen A.4.1 bis A.4.3 sind die Werte gezeigt, wenn wir die kleineren Basissätze mit den aug'-cc-pV6Z, cp-korrigiertem aug'-cc-pV6Z und extrapoliertem aug'-cc-pV{5,6}Z vergleichen.<sup>H8</sup>

#### (1) MP2-Rechnungen

In den Abbildungen 4.1 und A.4.1 im Anhang zeigt sich, dass die basissatzextrapolierten Werte im Falle der wasserstoffverbrückten Systeme speziell für die größeren Basissätze nahezu am Basissatzlimit sind. Deshalb ist eine counterpoise-Korrektur dann sinnvoll, wenn a) der durch den



Basissatz erzeugte Fehler abgeschätzt werden soll. In allen Fällen wird die Interaktionsenergie durch die unkorrigierten Werte überschätzt und durch die korrigierten Werte unterschätzt. Außerdem ist eine cp-Korrektur wichtig, wenn b) dieser Wert für eine Basissatzextrapolation verwendet wird.

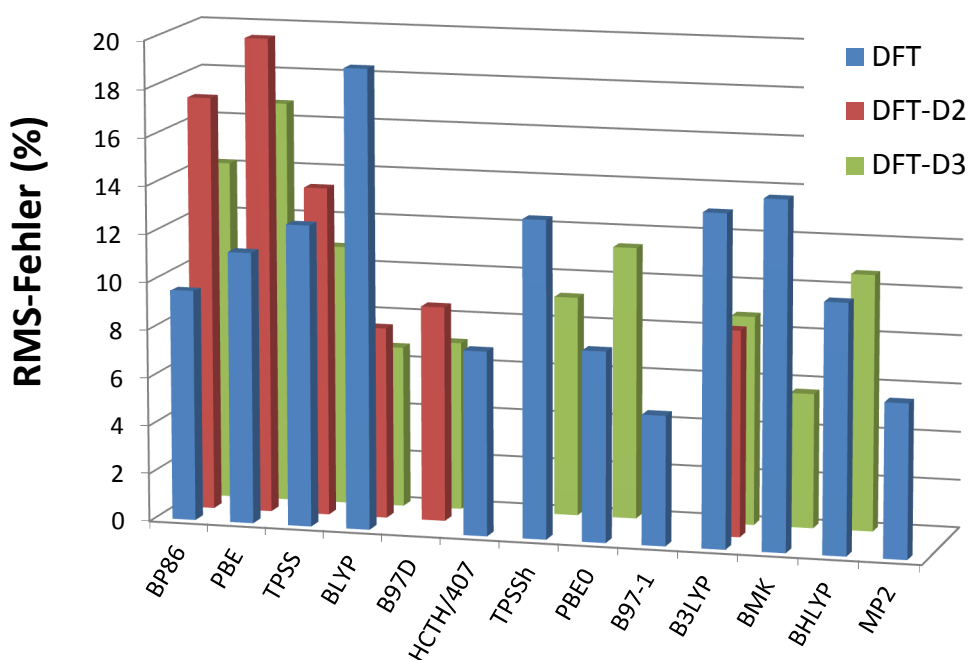
In Abbildung A.4.1 im Anhang wird für den Fall von MP2 der Fehler gezeigt, den verschiedene Basissätze im Vergleich zu dem größten verwendeten, nicht extrapoliertem Basissatz (aug'-cc-pV6Z) haben. In Kapitel 3.1.1 war der RMS-MP2-Fehler über den Testsatz im Vergleich zu dem besten erhaltenen Wert 1.2 kJ/mol, von daher sind die Fehler, die durch Basissätze wie aug'-cc-pVTZ oder kleiner mit MP2 gemacht werden, vergleichbar mit dem Fehler, der durch MP2 am Basissatzlimit gemacht wird. Dennoch sind Vergleiche mit höheren Basissätzen deshalb sinnvoll, weil MP2 eine ähnliche Basissatzkonvergenz für intermolekulare Wechselwirkungen wie CCSD(T) besitzt. Etwas überraschend hoch ist der RMS-Fehler der counterpoise-korrigierten Interaktionsenergien in Abbildung 4.1 - und das gilt für alle Basissätze.

Die counterpoise-korrigierten aug'-cc-pV6Z Werte weichen, wie aus den Abbildungen A.1 und A.4.2 im Anhang ersichtlich wird, stärker von dem vermeintlichen Basissatzlimit ab: Die mittlere Abweichung zu beiden extrapolierten Werten beträgt 0.21 kJ/mol. Zwar ist der RMS-Fehler der counterpoise-korrigierten Werte vergleichbar mit den nicht-korrigierten wie auch den extrapolierten, nicht-korrigierten Interaktionsenergien, doch scheint dies daran zu liegen, dass die counterpoise-korrigierten aug'-cc-pV6Z Werte vom Basissatzlimit abweichen - genauso wie auf der anderen Seite die nicht-korrigierten aug'-cc-pV6Z Werte. Dies wiederum bedeutet, dass counterpoise-korrigierte Werte für wasserstoffgebundene Systeme schlechtere Ergebnisse liefern als nicht-korrigierte. Die benötigte Rechenzeit ist für die counterpoise-korrigierten Werte ungleich größer: Zwar skaliert MP2 wie  $n^3v^2$  mit der Anzahl der Elektronen  $n$  und den virtuellen Orbitalen  $v$ , aber die Ghost-Rechnungen konvergieren normalerweise langsamer, was bedeutet, dass die Korrekturen fast das Dreifache der Rechenzeit benötigen. Auf der anderen Seite sind die counterpoise-korrigierten, extrapolierten Werte näher am aug'-cc-pV6Z Basissatz als die nicht korrigierten, extrapolierten Werte. Die mittleren Abweichungen zeigen, wie die nicht-counterpoise-korrigierten Werte das Basissatzlimit von oben und die counterpoise-korrigierten Werte das Basissatzlimit von unten erreichen. Sowohl die extrapolierten, korrigierten als auch die extrapolierten, nicht-korrigierten mittleren Abweichungen sind sehr nahe beieinander, was bedeutet, dass das Basissatzlimit durch den aug'-cc-pV6Z Basissatz um 0.13 kJ/mol überschätzt wird.

MP2- $r_{12}$ , das für die Moleküle ebenfalls an den aug'-cc-pV5Z Geometrien berechnet wurde, zeigt weitaus größere RMS-Fehler als die anderen verwendeten Methoden: Im Vergleich zu den (counterpoise-korrigierten) aug'-cc-pV6Z Basissätzen beträgt der RMS-Fehler 0.65 (0.97) kJ/mol für einen unkontrahierten aug'-cc-pV5Z Basissatz und 0.18 (0.49) kJ/mol für die counterpoise-korrigierte  $r_{12}$ -Rechnung (cp- $r_{12}$ ). Die mittlere Abweichung beträgt 0.29 (0.64) kJ/mol ( $r_{12}$ ) und 0.05 (0.37) (cp- $r_{12}$ ) kJ/mol. Zum wahrscheinlichen Basissatzlimit, das durch die extrapolierten Werte beschrieben wird, betragen die RMS-Fehler für 5Z- $r_{12}$  0.81 kJ/mol und für cp-5Z- $r_{12}$  0.32 kJ/mol bzw. die mittleren Abweichungen 0.45 und 0.18 kJ/mol. Dies bedeutet wiederum, dass die  $r_{12}$ -Werte in vielen Fällen außerhalb der cp-korrigierten aug'-cc-pV6Z bzw. aug-cc-pV6Z und cp-korrigierten aug'-cc-pV{Q,5}Z bzw. aug-cc-pV{Q,5}Z Werte liegen. Zwar ist nicht unbedingt klar, wo das Basissatzlimit genau liegt, die Ergebnisse lassen jedoch darauf schließen, dass auch für  $r_{12}$  sehr große Basissätze benutzt werden müssen, um Interaktionsenergien am Basissatzlimit zu bestimmen. Hier ist das Problem, dass

zahlreiche Dichtefitting-Techniken und Approximationen, die in den  $f_{12}$ - und  $r_{12}$ -Methoden angewendet werden müssen, zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können, wenn es um den Bruchteil von wenigen kJ/mol geht und Basissätze verwendet wurden, die nicht speziell für MP2- $f_{12}$  optimiert worden sind.

Deshalb sind auch  $r_{12}$ -/ $f_{12}$ -Rechnungen nicht frei von Basissatzsuperpositionsfehlern (BSSE), im Gegenteil: Diffuse Funktionen, die die Elektronendichte zwischen den Einzelmolekülen beschreiben müssen, sind hier genauso erforderlich wie bei nicht- $r_{12}$ -/ $f_{12}$ -Rechnungen, und die bessere Basissatzkonvergenz wird vor allem dadurch erzielt, dass die höheren Drehimpulse besser beschrieben werden. Die schwachen Wechselwirkungen bleiben größtenteils unbeeinflusst.



**Abbildung 4.2:** Der *prozentuale* RMS-Fehler verschiedener Funktionale mit Dispersionskorrekturen und MP2 im Vergleich mit den besten Rechnungen für *alle* hier untersuchten wasserstoffverbrückten Systeme. Für die Funktionale wurden aug-pc-3 Basissätze verwendet, für MP2 eine aug-cc-pV{5,6}Z Extrapolation. Im Anhang sind die Werte für die geladenen und ungeladenen Systeme separat gezeigt.<sup>H11</sup> Weitere Funktionale wurden in Referenz [H11] getestet.

## (2) DFT-Rechnungen

In Abbildung 4.2 werden die Fehler verschiedener Dichtefunktionale miteinander verglichen. Auch wenn solche Vergleiche allgemein für schwache Wechselwirkungen existieren,<sup>209,339</sup> sind in diesen Veröffentlichungen zumeist wenige wasserstoffverbrückte Systeme verwendet worden. Beispielsweise sind in dem S22<sup>340-342</sup> und dem S22+-Satz<sup>209</sup> (wobei hier der S22-Satz mit größeren Abständen verwendet wurde und sich die Frage stellt, ob ein Wasser-Dimer bei großen Abständen überhaupt noch eine Wasserstoffbrücke bildet) sieben, zumeist sehr grosse wasserstoffverbrückte Dimere zu finden. Von unseren untersuchten Systemen sind lediglich das Ammoniak-Dimer, wie auch das Wasser-Dimer im S22-Satz vorhanden. Der dort verwendete Basissatzlimit-CCSD(T)-Wert weicht

von unseren besten Rechnungen wie auch von den Basissatzlimit-CCSD(T)-Rechnungen aus Kapitel 3.1.1 um 0.02 kJ/mol ( $\text{NH}_3$ )<sub>2</sub> und 0.19 kJ/mol für ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> ab. Die relativ kleine Diskrepanz kommt aufgrund der dort verwendeten kleineren Basissätze zustande; es wurde eine Extrapolation mit Basissätzen von triple- $\zeta$ - und quadruple- $\zeta$ - Qualität für MP2 anstatt quintuple- $\zeta$  und sextuple- $\zeta$  Qualität verwendet. Außerdem wurden double- $\zeta$  und triple- $\zeta$  für  $\Delta\text{CCSD(T)}$  anstatt quadruple- $\zeta$  Basissatzextrapolationen und quintuple- $\zeta$  wie in Kapitel 3.1.1 verwendet. Daher wurden in beiden Fällen für unsere Ergebnisse weitaus größere Basissätze verwendet.

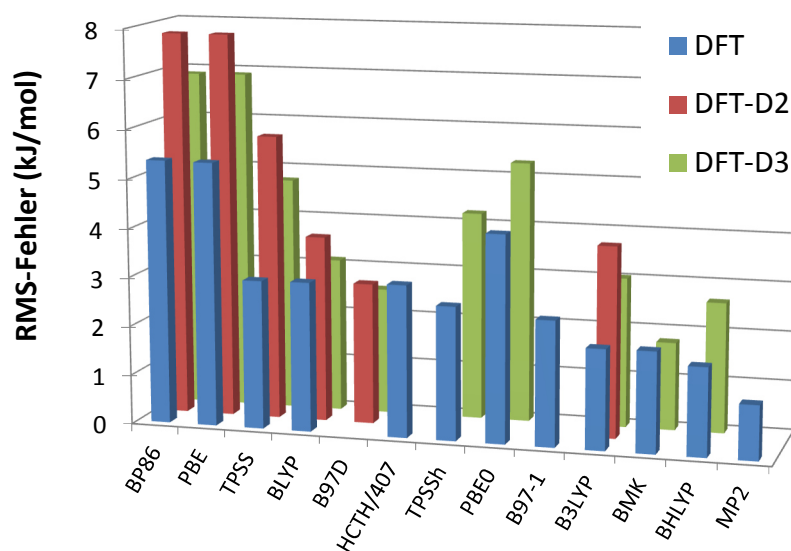
Der prozentuale RMS-Fehler, der die schwachen Wasserstoffbrücken stärker gewichtet, wird nach Gleichung (110) berechnet.

Für nicht alle untersuchten Funktionale gibt es D2- oder D3-Korrekturterme. Gerade HCTH und B97-1, für die es keine D2- oder D3-Korrektur gibt, zählen zu den Funktionalen, die den geringsten Fehler ohne Dispersionskorrektur aufweisen. Außerdem unterschätzt HCTH/407 die Interaktionsenergien um 4.8%, was ein wichtiges Kriterium ist, wenn Dispersionsenergien hinzuaddiert werden. Im Vergleich dazu wird ein Funktional, das Dissoziationsenergien bereits ohne Dispersion überschätzt, mit Dispersionskorrekturen noch schlechtere Ergebnisse erzielen. Diese Funktionale sind - überraschenderweise zusammen mit PBE0 - außerdem die einzigen Funktionale, die Ergebnisse erzielen, die vergleichbar mit MP2 sind. Auch wenn PBE0 relativ geringe Abweichungen von unseren besten Werten erzielt, werden, ebenso wie bei BP86 und PBE, die Dissoziationsenergien im Mittel (0.7% für PBE0, 2.9% für BP86 und 4.7% für PBE) überschätzt. Dies führt letztlich dazu, dass die dispersionskorrigierten Funktionale schlechtere Ergebnisse erzielen als die nicht korrigierten. Die Fehler mit BP86+D3 und PBE+D3 sind mit 14% und 17% sehr groß. Nur geringe Veränderungen werden von TPSS (von 12.5% [TPSS] auf 10.8% [TPSS+D3]) und B3LYP (von 10.3% auf 10.7%) erzielt. B3LYP (13.8% auf 8.7%) und TPSSh (13.2% auf 9.1%) verändern sich um etwa ein Drittel, während vor allem für BLYP (19.1% auf 6.7%) und BMK (14.5% auf 5.6%) die größten Verbesserungen erzielt werden. Vor allem der geringe Fehler von BMK+D3 mit 42% Austausch ist sehr überraschend. Es ist zusammen mit B97-1 der geringste Fehler aller Funktional- und Dispersionskombinationen.

In den Abbildungen A.4.4 und A.4.5 im Anhang sind die Ergebnisse von Abbildung 4.1 für die *neutralen* und *geladenen* wasserstoffverbrückten Systeme einzeln wiedergegeben. Da die ungeladenen Dimere zwischen 7 und 53 kJ/mol, die geladenen jedoch zwischen 65 und 142 kJ/mol variieren, sind die prozentualen RMS-Fehler der ungeladenen Dimere größer. Die prozentualen Fehler der neutralen Systeme sind etwas größer als für alle Systeme – sie liegen zwischen 0.6 % und 3 %. Speziell die Fehler von BP86+D und PBE+D wie auch BLYP, B3LYP, BMK und B3LYP sind mehr als 2 % größer.

Für die geladenen Systeme wird deutlich, dass die Dispersionskoeffizienten bei ihrer Parametrisierung vornehmlich nicht an wasserstoffverbrückte Dimere angepasst wurden: Die prozentualen Fehler der wasserstoffverbrückten Dimere sind für alle Funktionale - mit Ausnahme von BMK - größer mit Dispersionskorrekturen als ohne Dispersionskorrekturen. Geladene, wasserstoffverbrückte Systeme sind jedoch vor allem in der Natur nicht unwichtig: Sowohl solvatisierte Ionen als auch verschiedene Aminosäuren in biologisch aktiven Enzymen weisen solche geladenen, wasserstoffverbrückten Systeme auf.

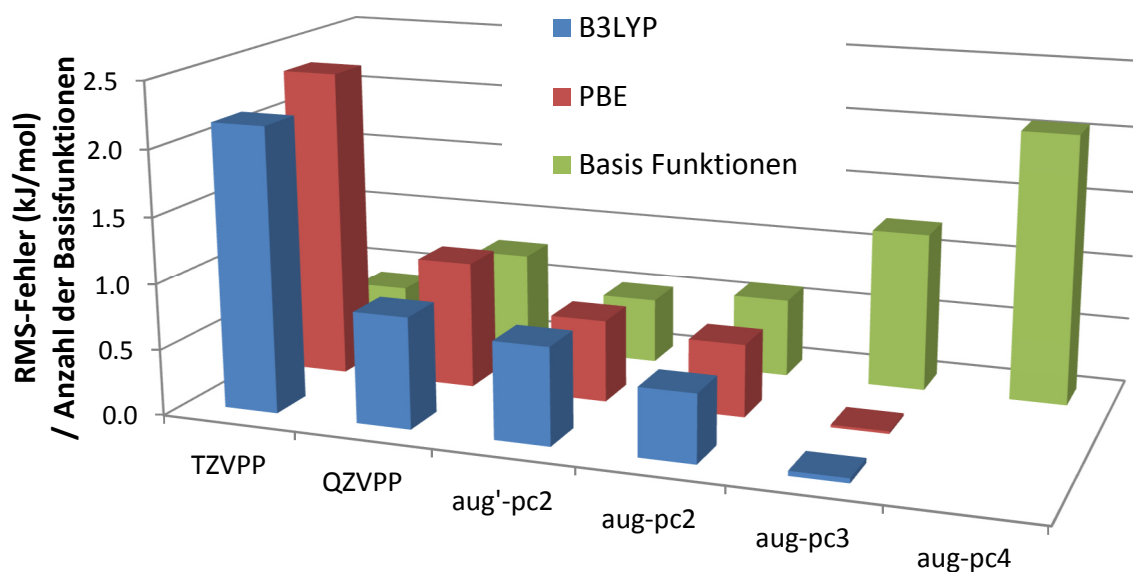
Werden nicht die prozentualen RMS-Fehler, sondern die absoluten RMS-Fehler in kJ/mol in Abbildung 4.3 betrachtet, ergibt sich ein ähnliches Bild: Alle +D-Korrekturen, mit Ausnahme der für das BMK-Funktional, ergeben größere Fehler als ohne diese. Das steht im Widerspruch zu den Fehlern des S22-Testsatzes, und auch zu den in Referenz [343] berichteten Ergebnissen zwischen 1.4 kJ/mol (BLYP+D3) und 6.1 kJ/mol (BMK+D3), wobei der S22-Satz lediglich sieben wasserstoffverbrückte Systeme enthält. Hier überschätzt BMK diese zum Teil recht großen Systeme mit einer mittleren Abweichung von 3.6 kJ/mol.



**Abbildung 4.3:** Der *absolute* RMS-Fehler verschiedener Funktionale mit Dispersionskorrekturen und MP2 im Vergleich mit den besten Rechnungen für *alle* hier untersuchten wasserstoffverbrückten Systeme. Für die Funktionale wurden aug-pc-3-Basissätze verwendet, für MP2 eine aug-cc-pV{5,6}Z-Extrapolation.<sup>H11</sup>

Für unseren Satz von 16 verbrückten Systemen gibt BMK+D3 mit 1.9 kJ/mol jedoch die geringsten Abweichungen; der Fehler von BLYP+D3 ist mit einer Abweichung von 2.2 kJ/mol etwas größer, und BP86+D3 und PBE+D3 ergeben Fehler um 7 kJ/mol. Hier würde sogar die D3-Parametrisierung für BHLYP (da BHLYP einen ähnlichen Anteil von exaktem Austausch besitzt wie BMK) in Kombination mit BMK ein gutes Ergebnis erzielen (1.7 kJ/mol RMS-Fehler). Auf die Ergebnisse und die Parametrisierungen von D3 wird später noch näher eingegangen. MP2 ist im Vergleich zu allen Funktionalen inklusive Dispersionskorrektur mit einer Abweichung von 1.0 kJ/mol ungleich besser, wie bereits in Kapitel 3.1.1 berichtet.

Im Allgemeinen sind die RMS-Fehler aller Systeme denen der neutralen Systeme recht ähnlich, ebenso wie bei den prozentualen Fehlern: Die Fehler der geladenen Systeme sind ein wenig größer, ähnlich denen der neutralen Systeme. Wie bei den prozentualen Fehlern sind insbesondere die Fehler von B3LYP, BMK und B3LYP relativ gering. Lediglich BMK ergibt inklusive Dispersionskorrekturen keinen größeren Fehler als ohne Korrekturen.



**Abbildung 4.4:** Der RMS-Fehler in kJ/mol von B3LYP und PBE und verschiedenen Basissätzen im Vergleich zum Basissatzlimit (rot, blau) für die neutralen Systeme. Für die geladenen Systeme sind die Basissatzfehler ungleich größer. In grün ist die Anzahl der Basisfunktionen (BF) angegeben, wobei der aug-pc2-Basissatz auf 0.5 normalisiert wurde.<sup>H11</sup>

Ein Teil der Diskrepanz zwischen den Ergebnissen von Referenz [343] und unseren Ergebnissen ist darauf zurückzuführen, dass die Autoren in der Referenz [209] angeben, dass „der def2-QZVPP Basissatz frei von Basissatzfehlern ist“. In unserem Fall - wobei die hier benutzten Systeme weitaus kleiner sind als beispielsweise im S22-Satz (und dort die Interaktionsenergien beispielsweise des Uracil-Dimers 80 kJ/mol sehr hoch sind) ist der Basissatzfehler des def2-QZVPP-Basissatzes 0.8 kJ/mol für B3LYP und 0.9 kJ/mol für PBE. Dieser Basissatzfehler (siehe Abbildung 4.4) wurde somit in die stark gebundenen Systeme in D3 hineinparametrisiert. Mit der höheren Anzahl der Basisfunktionen kann hier nicht argumentiert werden, denn der aug'-pc2-Basissatz hat im Mittel weniger Basisfunktionen als der QZVPP-Basissatz - 152 Basisfunktionen im Vergleich zu 234. Auch der aug-pc2-Basissatz braucht mit 183 Basisfunktionen weniger Rechenzeit als QZVPP. Dies zeigt, wie wichtig diffuse Funktionen für intermolekulare Wechselwirkungen sind: Der aug-pc3-Basissatz hat mit 372 Basisfunktionen lediglich 50% mehr Basisfunktionen, hat aber mit 0.04 kJ/mol nur ein Zwanzigstel des Fehlers von QZVPP.

### **(3) CCSD(T)-Abschätzungen und Diskussion der DFT-D3-Korrektur**

Wenn das Basissatzlimit mit MP2 abgeschätzt wird, wie klein dürfen die CCSD(T)-Basissätze dann werden? Mehrere Referenzsätze, die beispielsweise für die Parametrisierung bzw. die Evaluation von Dispersionskorrekturen verwendet wurden,<sup>209,339</sup> benutzen entweder  $\Delta$ CCSD(T)-Korrekturen (also CCSD(T) - MP2) mit 6-31G\*-Basissätzen<sup>344</sup> oder cc-pVDZ ohne diffuse Funktionen.<sup>345</sup> Es stellt sich die Frage, ob so kleine Basissätze für  $\Delta$ CCSD(T)-Korrekturen verwendet werden können und, wie gewünscht,<sup>346-348</sup> die Genauigkeit des CCSD(T)-Basissatzlimits wiedergeben.

**Tabelle 4.1: RMS-Basissatzfehler für die Dissoziationsenergien der wasserstoffverbrückten Systeme für MP2/Basissätze für verschiedene Kombinationen mit CCSD(T)-Korrekturen im Vergleich zu dem besten berechneten Wert am Basissatzlimit. DZ entspricht dem cc-pVDZ-Basissatz, a'TZ entspricht aug'-cc-pVTZ, usw. Gezeigt sind die mit MP2 and CCSD(T) abgeschätzten Werte in kJ/mol. Die Farbmarkierung entspricht den Fehlern, die mit der Abschätzung gemacht werden: (blau)  $\geq 1.2$  kJ/mol (rot)  $\geq 0.70$  kJ/mol (orange)  $\geq 0.50$  kJ/mol (dunkelgrün)  $\geq 0.30$  kJ/mol (hellgrün).<sup>H8,H12</sup>**

	MP2-Basissatz					
		a'TZ	a'{D,T}Z	a'QZ	a'{T,Q}Z	a'5Z
$\Delta$ CCSD(T) Basissatz	MP2-Referenz	1.04	1.36	1.03	1.27	1.02
	6-31G*	1.25	1.05	1.28	1.20	1.38
	DZ	1.45	1.23	1.44	1.32	1.53
	6-31G*(0.25)	0.76	1.00	0.57	0.71	0.48
	TZ	1.04	0.85	0.95	0.81	1.03
	a'DZ	0.90	0.77	0.67	0.43	0.70
	QZ	0.66	0.60	0.58	0.47	0.66
	a'TZ	0.73	0.60	0.45	0.21	0.45
	a'QZ			0.35	0.19	0.37

Aus den Werten der Tabelle 4.1 ist erkennbar, dass es sich nicht lohnt, double- $\zeta$ - Basissätze mit wenigen Polarisierungsfunktionen als CCSD(T)-Korrektur zum MP2-Basissatzlimit (mit dem aug'-cc-pV{T,Q}Z-extrapolierten Basissatz) zu addieren, denn die Ergebnisse sind größtenteils sogar schlechter als die MP2-Energien selbst. Zwar stellt der 6-31G\*(0.25)-Basissatz, wobei die diffuse Funktion mit 0.25 skaliert wurde, für die neutralen Systeme eine leichte Verbesserung im Vergleich zu MP2 dar (insgesamt ein Fehler von 0.71 kJ/mol, der Fehler von MP2 ist 1.27 kJ/mol), für die geladenen Systeme jedoch verschlechtert sich der Fehler von 1.5 auf 2.2 kJ/mol. Das weist darauf hin, dass sie möglicherweise von einer Fehlerkompensation profitieren, die nicht systematisch ist. Vor allem Basissätze ohne diffuse Funktionen sind ungeeignet als CCSD(T)-Korrektur für wasserstoffverbrückte Systeme; selbst bei einem Basissatz mit triple- $\zeta$ - Qualität bringt die CCSD(T)-Korrektur ohne diffuse Funktionen nur eine minimale Verbesserung. Auch eine CCSD(T)-Korrektur mit einem quadruple- $\zeta$ -Basissatz ergibt am MP2/aug'-cc-pV{T,Q}Z Basissatzlimit schlechtere Werte als ein double- $\zeta$ - Basissatz mit diffusen Funktionen.

Deshalb sind die in Tabelle 4.1 in rot markierten Werte von kleiner double- $\zeta$ - oder triple- $\zeta$ -Qualität (ohne diffuse Funktionen) relativ weit von den Referenzwerten entfernt und somit ist deren Berechnung ohne Nutzen.

Für Grimmes Satz von 130 Referenzmolekülen,<sup>209</sup> an denen beispielsweise D3 parametrisiert wurde, gilt:

- Der S22+-Satz enthält 45 Energien, bei denen die CCSD(T)-Korrektur entweder mit cc-pVDZ oder cc-pVTZ berechnet wurde. Diese wurden für größere Abstände der Moleküle des S22-Satzes berechnet.
- Die 11 Energien des PCONF-Referenzsatzes wurden mit CCSD(T)/6-31G\* berechnet.
- Die 17 Energien des SCONF- Referenzsatzes wurden mit CCSD(T)/cc-pVDZ berechnet.
- Die 6 Energien des ADIM Referenzsatzes<sup>349</sup> wurden mit CCSD(T)/cc-pVTZ berechnet.

Das bedeutet, dass 79 der 130 Energien, also mehr als 60% der Referenzwerte, entgegen der Annahme der Autoren *keine* CCSD(T)-Basissatzlimit-Werte sind, wenn wir davon ausgehen, dass diese ähnliche Basissatzabhängigkeiten wie die obigen gebundenen Systeme besitzen. Diese spiegeln lediglich eine zufällige, unsystematische Coupled-Cluster-Korrektur auf MP2 wieder, an die D3 angepasst wurde. Vor allem verbietet sich in diesem Fall ein Vergleich mit CCSD(T). Da aber einige DFT-D3-Werte so gut angepasst wurden, dass diese „bessere“ Werte als MP2 erzielen, stellt sich letztlich die Frage, woran angepasst wurde. Selbst die MP2-Werte wurden mit relativ kleinen Basissätzen gewonnen. Es besteht jedoch die Hoffnung, dass die Basissatzabhängigkeit von van-der-Waals Systemen kleiner ist als die von wasserstoffverbrückten Systemen. Da die oben genannten 79 Energien einen größeren Dispersionsanteil besitzen, ist es möglich, dass die Abweichungen vom CCSD(T)-Basissatzlimit nicht so groß sind wie befürchtet. Dies sollte jedoch auf alle Fälle getestet werden.

Wir haben somit drei Effekte identifiziert, die die D3-Resultate verfälschen, alle haben mit den Basissätzen zu tun:

- MP2 wurde für viele Systeme mit zu kleinen Basisfunktionen ohne diffuse Funktionen bestimmt.
- Die CCSD(T)-Korrektur auf MP2 spiegelt, da auch hier zu kleine Basisfunktionen verwendet wurden, nicht die exakten Werte wieder um CCSD(T) zu erhalten.
- Die DFT-Basissätze (QZVPP) sind zu klein und geben somit zu große Wechselwirkungsenergien. Möglicherweise besteht hier eine Fehlerkompensation mit dem ersten Punkt, den zu kleinen Basissätzen für MP2.

Dies erklärt zumindest teilweise, warum DFT-D3 Funktionale für unsere Systeme schlechtere Ergebnisse erzielen als „pures“ DFT und weitaus schlechtere als MP2. Das ist vor allem in Hinsicht auf die weite Verbreitung von DFT-D3 und die Benutzung hochproblematisch, auch wenn MP2 sehr wahrscheinlich, wie wir es in den vorherigen Kapiteln sehen konnten, gute Ergebnisse erzielt, und selbst eine Anpassung daran (und die Referenzwerte von DFT-D3 haben einen sehr hohen MP2-Anteil) von Vorteil gegenüber purem DFT für sehr schwache intermolekulare Wechselwirkungen ist.

#### **(4) MP2-Varianten**

Da es mehrere Varianten von MP2 gibt, wie SCS-MP2, SOS-MP2 oder lokales MP2, liegt es auf der Hand, diese genauso gegen den genauen Referenzsatz von wasserstoffverbrückten Systemen zu testen. Dies geschieht in Abbildung 4.5 mit den folgenden Resultaten:

- SCS-MP2 - speziell im Hinblick auf sehr schwache Wechselwirkungen wie in Edelgasdimeren parametrisiert, unterschätzt MP2 und somit auch die wasserstoffverbrückten Systeme, auch wenn MP2 diese leicht überschätzt. Somit ist der RMS-Fehler von SCS-MP2 50% größer als der von MP2.
- Lokales MP2, zumindest mit den benutzten Standardeinstellungen, unterschätzt die Interaktionsenergien ebenso, möglicherweise weil einige Terme, die für die Interaktionsenergie wichtig sind, vernachlässigt werden. Ein Problem für lokales MP2 ist möglicherweise, dass Basissatzextrapolationen nicht mehr in einer ähnlichen Weise funktionieren wie für konventionelles MP2.
- SOS-MP2 wiederum ergibt Fehler, die größer sind als die meisten Dichtefunktionale, und kann für Wasserstoffbrücken im Allgemeinen nicht empfohlen werden.

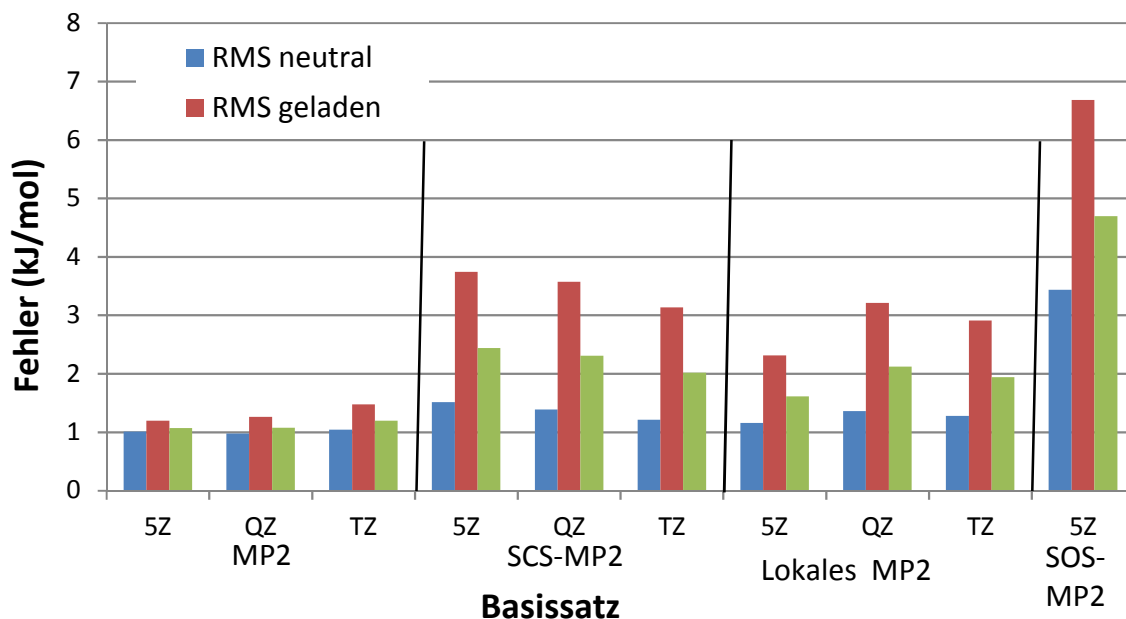


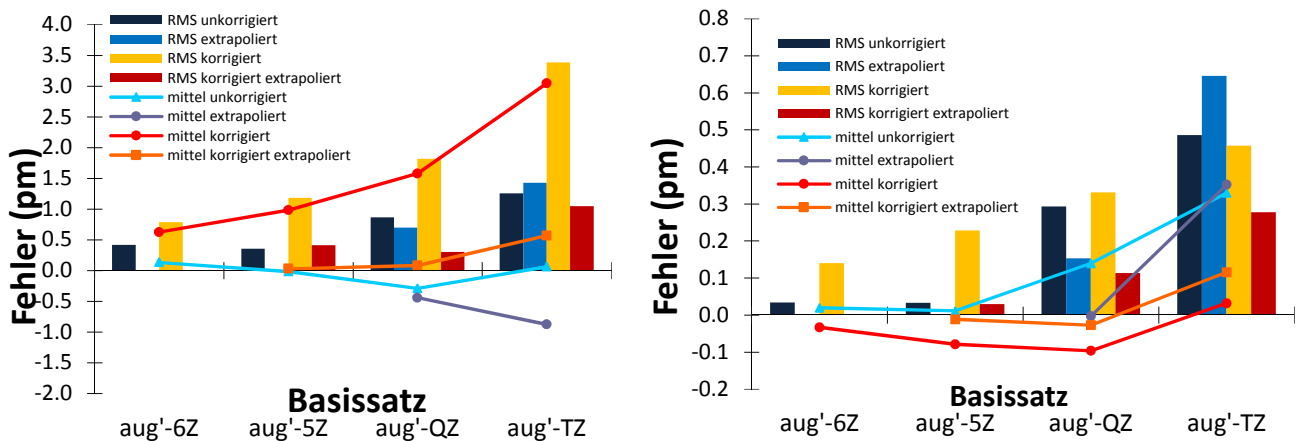
Abbildung 4.5: Fehler der verschiedenen MP2-Varianten für verschiedene Basissätze.<sup>H8</sup>

### (5) Geometrieparameter

Bislang haben wir lediglich Energien betrachtet. Die Frage stellt sich, ob es möglich ist, Geometrien bzw. Gradienten genauso zu extrapolieren, um bessere Ergebnisse zu erzielen. Dafür wurden spezielle Programme geschrieben bzw. diese erweitert, um sowohl counterpoise-korrigierte Geometrien als auch extrapolierte Geometrien und auch deren Kombination zu berechnen. Zwei verschiedene Geometrieparameter, die für die Bildung von Wasserstoffbrücken und schwachen Wechselwirkungen essenziell sind, werden betrachtet: Einerseits die X-H...Y Distanz, also der Abstand der Wasserstoffbrücke von dem Donor-Wasserstoffatom zum Akzeptor-Atom (H...Y). Andererseits der Shift, also die Verlängerung der X-H Distanz, den das Monomer erfährt, wenn die Wasserstoffbrücke gebildet wird. Die Kombination von beiden ergibt die X...Y-Distanz der beiden schwereren Atome, wenn der X-H...Y-Winkel 180 Grad betragen würde.

Sowohl die RMS-Fehler des XH...Y- Abstandes (vergleiche Abbildung 4.1) als auch deren Konvergenz sind den Fehlern in den Energien sehr ähnlich, daher gelten für Geometriegradienten die gleichen Konvergenzprinzipien wie für Energien. In Abbildung 4.6 und A.4.8 im Anhang sind die Basissatzkonvergenz für die beiden Parameter dargestellt. Beide Abbildungen sind nahezu identisch, was bedeutet, dass die aug'-cc-pV{Q,5}Z-Basissatzextrapolation den Basissatzfehler nahezu eliminiert und sowohl der counterpoise-korrigierte als auch der nicht-korrigierte Wert nahezu übereinstimmen. Die RMS-Abweichung zwischen beiden Werten beträgt 0.41 pm für den XH...Y Abstand und 0.03 pm für den Shift des wasserstoffverbrückten Abstandes. Für den XH...Y-Abstand liegt dieser Wert jedoch nicht, wie sonst in allen anderen untersuchten Fällen (wie der Energie und dem Shift), zwischen den mittleren Abweichungen des unkorrigierten und counterpoise-korrigierten aug'-cc-pV6Z-Wertes, was bedeutet, dass sich die mittlere Abweichung der nicht berechneten, extrapolierten aug'-cc-pV{5,6}Z-Geometrien zu etwas größeren Abständen verschieben könnte.





**Abbildung 4.6: Basissatzkonvergenz von MP2 im Vergleich zu cp-korrigiertem, extrapoliertem MP2/aug'-cc-pV{Q,5}Z für X-H..Y-Distanzen der Wasserstoffbrücken (links) und die X-H-Geometrieshifts im Vergleich zu den Monomeren (rechts). Die Werte wurden ohne  $\text{H}_3\text{O}^+\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-\dots\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCC}^-\dots\text{H}_2\text{O}$  berechnet.<sup>H8</sup>**

Wie im Fall der Energien überschätzen, wenig überraschend, die counterpoise-korrigierten Werte die X-H..Y-Abstände (einhergehend mit zu geringen Interaktionsenergien), wobei die nicht-korrigierten Werte die Distanzen unterschätzen (siehe auch Abbildungen A.4.9 und A.4.10 im Anhang). Beide extrapolierten mittleren Abweichungen konvergieren monoton in Richtung Basissatzlimit, während die nicht cp-korrigierte mittlere Abweichung vom aug'-cc-pVTZ- zum aug'-cc-pVQZ-Basissatz zunimmt. Auch hier ergeben die counterpoise-korrigierten Werte die schlechtesten RMS-Fehler - und auch hier sind die mittleren Abweichungen beider extrapolierten Werte wie auch der nicht-korrigierten Werte nahe beieinander. Counterpoise-korrigierte, extrapolierte Werte bringen die kleinsten Abweichungen. Dies gilt auch für die Geometrieshifts, wobei hier jedoch für die DTZ-Basissatzextrapolation der unkorrigierte Basissatz den größten Fehler hat. Das weist bereits darauf hin, dass Extrapolationen zwar zumeist ein probates Mittel sind, um zum Basissatzlimit zu gelangen, aber es in allen Fällen besser wäre, vorher eine counterpoise-Korrektur durchzuführen, denn Extrapolationen können in einigen wenigen Fällen relativ große Fehler hervorrufen. Wenn, wie in diesem Fall, mehrere (auch kleine) Basissätze benutzt werden, hat das den Vorteil, dass die Konvergenz absehbar ist und somit Abweichungen leicht erkennbar sind. Dieses ist beispielsweise für  $f_{12}$  nur bedingt möglich.

Im Vergleich des nicht korrigierten mit dem cp-korrigierten aug'-cc-pV6Z-Referenzwert in Abbildung A.4.10 (die dementsprechenden Energien sind in Abbildung A.4.2 und A.4.3 im Anhang dargestellt) ergeben sich für den aug'-cc-pV(D,T)Z Basissatz ähnliche RMS-Fehler wie für den nicht-korrigierten aug'-cc-pV6Z Referenzwert in Abbildung A.4.9 und A.4.10 im Anhang. Bei dem großen aug'-cc-pV(Q,5)Z -Basissatz wiederum ist die Reihenfolge der RMS-Fehler ähnlich der in Abbildung 4.2, während für den aug'-cc-pV(T,Q)Z-Basissatz für die Geometrieshifts der unkorrigierte Wert den größten Fehler zeigt. Für die mittleren Abweichungen scheint es hier lediglich eine Verschiebung zu kleineren Abständen (für Frequenzen würde dies in einer Blauverschiebung resultieren) bei den Geometrieshifts zu geben. Die mittlere, korrigierte Abweichung nimmt für die Shifts keinen strikt monotonen Verlauf. Dies weist darauf hin, dass Basissatzextrapolationen für Geometrien zwar möglich sind und auch Verbesserungen erzielen, diese sich jedoch nicht strikt monoton verhalten wie beispielsweise die Energien in Abbildungen 4.1.

## (6) Drei ausgewählte Dimere: Basissatzabhängigkeiten

Für drei der wasserstoffverbrückten Dimere untersuchen wir die Basissatzkonvergenz von MP2 genauer (nicht nur im Mittel) und vergleichen diese mit  $f_{12}$ -Werten: Für drei Konformere des Ammoniakdimers, für das Fluorwasserstoffdimer und das Wasserdimer, siehe Abbildung 4.7.

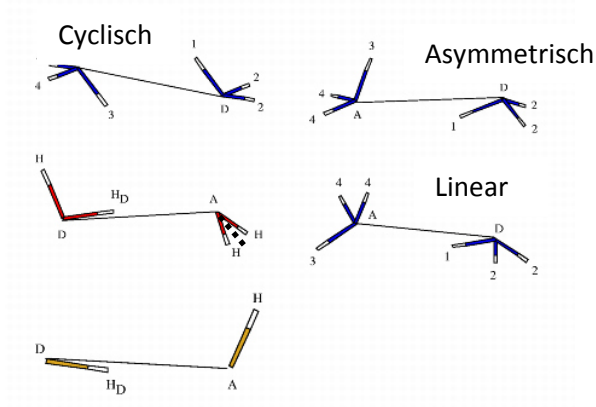


Abbildung 4.7: Stabilste Geometrien des Wasserdimers (die gestrichelte Linie ist die Winkelhalbierende), Ammoniakdimers und des Fluorwasserstoffdimers. Für das Ammoniakdimer sind drei der eclipsed Geometrien gezeigt.<sup>H10</sup>

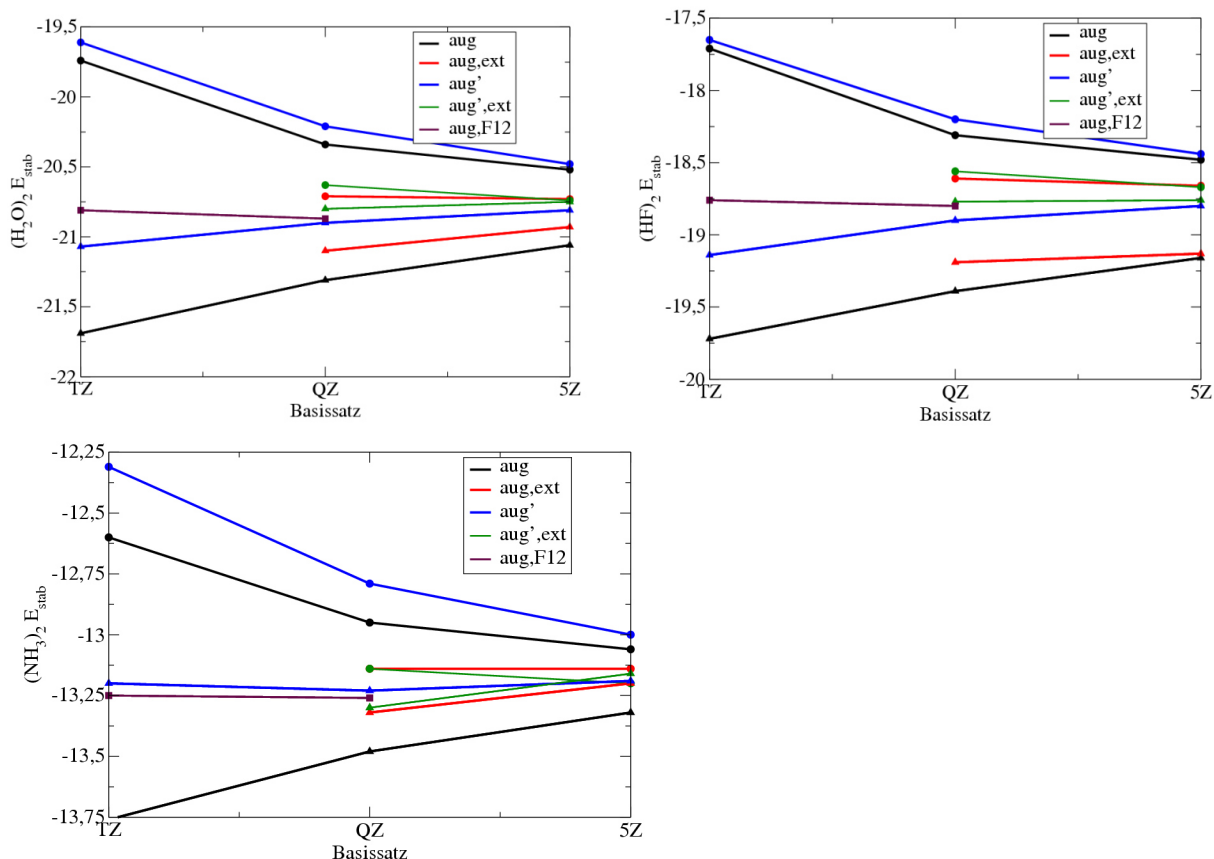
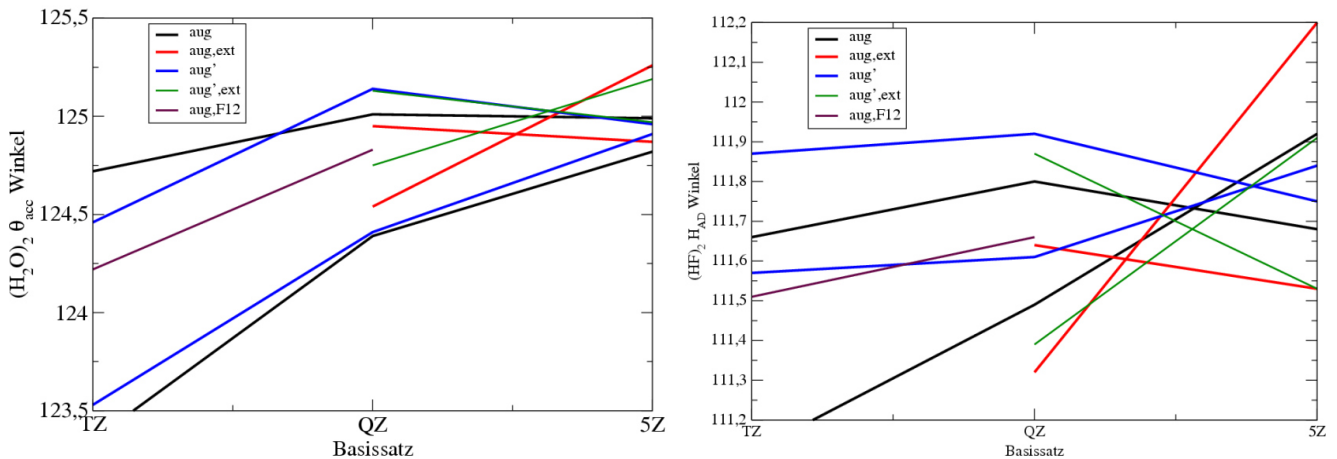
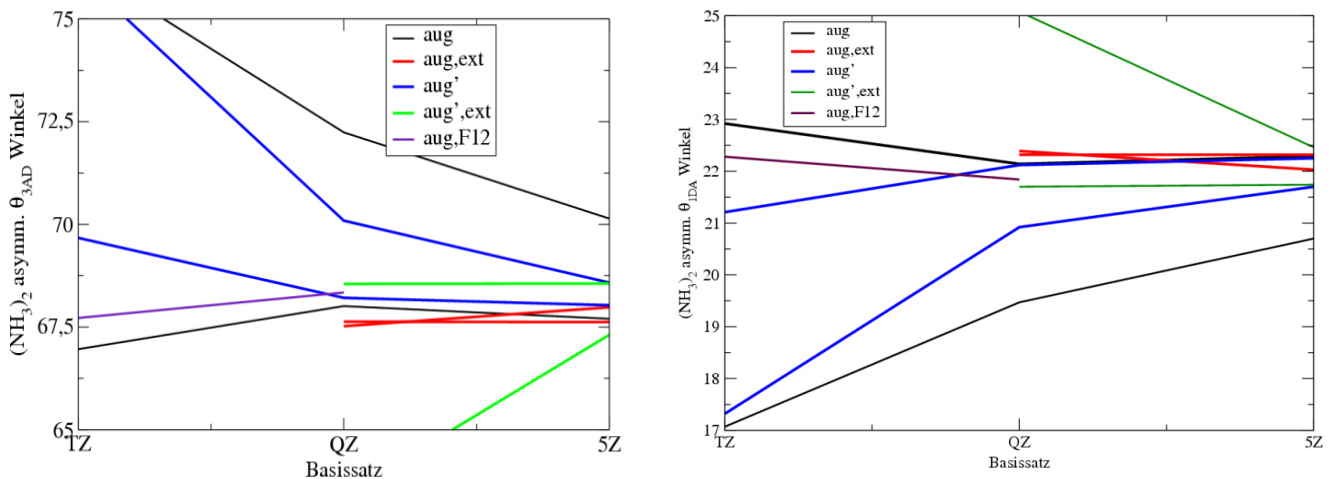


Abbildung 4.8: Basissatzkonvergenz von MP2 für das Wasserdimer (oben links) und das Fluorwasserstoffdimer (oben rechts) und die Minimumstruktur des Ammoniakdimers (unten) in kJ/mol.  $E_{\text{stab}}$  ist die Dissoziationsenergie ohne Relaxation der Monomere, ext impliziert eine Basissatzextrapolation. Die jeweiligen doppelten Linien ergeben sich dadurch, dass wir jeweils cp-korrigierte als auch unkorrigierte Werte bekommen.<sup>H9</sup>

In Bezug auf die Dissoziationsenergien der Dimere vergleichen wir in den Abbildungen 4.8 und 4.9 die Basissatzkonvergenz von extrapolierten und nicht-extrapolierten (unkorrigierten und nicht-counterpoise-korrigierten) MP2/aug-cc-pVXZ und MP2/aug'-cc-pVXZ zusammen mit MP2- $f_{12}$ . Die in Kapitel 3.1.1 gemachten Beobachtungen gelten auch hier: Für sehr große Basissätze scheinen diffuse Funktionen auf den Wasserstoffatomen wichtig zu werden. Die extrapolierten aug'-cc-pV{Q,5}Z-Basissätze sind im Wesentlichen frei von BSSE, während die aug-cc-pV{Q,5}Z-extrapolierten Werte noch voneinander abweichen.



**Abbildung 4.9: Basissatzkonvergenz von MP2 für den Bindungswinkel des Wasserdimers (links, der Winkel ist die Mittellinie der Wasserstoffatome und den beiden Sauerstoffatomen aus Abbildung 4.7) und des Fluorwasserstoffdimers (rechts, angegeben der HAD- Winkel, Abbildung 4.7).<sup>H9</sup>**



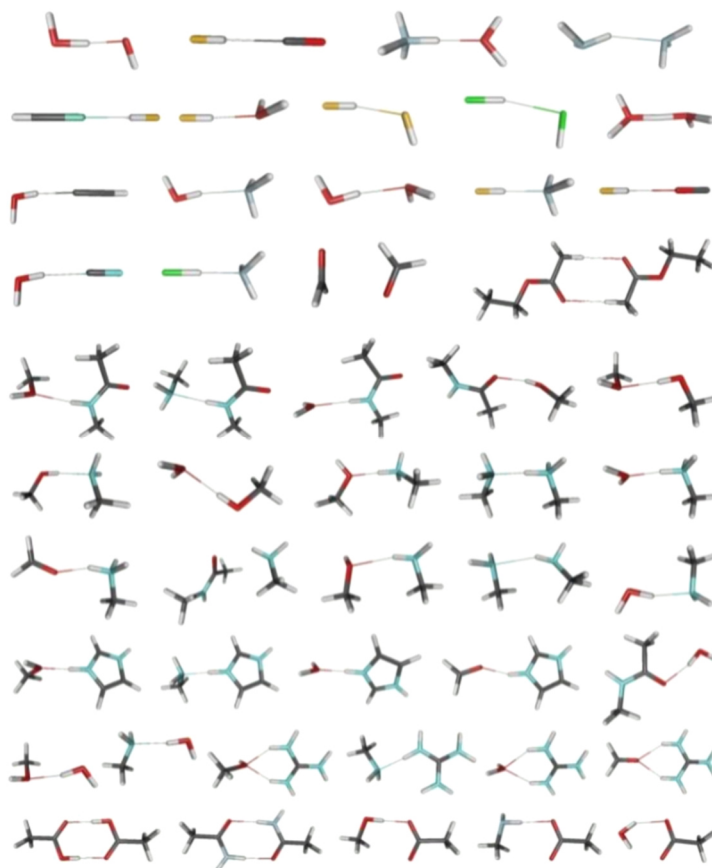
**Abbildung 4.10: MP2-Basissatzkonvergenz der Bindungswinkel (3AD und 1DA des asymmetrischen Dimers, siehe Abbildung 4.7) des Ammoniakdimers.<sup>H9</sup>**

Die  $f_{12}$ -Werte stimmen besser mit den Basissatzlimitwerten überein als die  $r_{12}$ -Werte, die in 4.1.(1) berechnet wurden, und liegen zumindest für das Ammoniakdimer nach wie vor knapp außerhalb der aug-cc-pV{Q,5}Z-Werte, auch wenn die Diskrepanz sehr gering ist. In den Abbildungen 4.9 und 4.10 ist die Basissatzabhängigkeit der Bindungswinkel wiedergegeben, wobei sich speziell die Bindungswinkel des Wasser- und HF-Dimers für die nicht-counterpoise-korrigierten, extrapolierten Werte (in rot) stark von dem aug-cc-pV{T,Q}Z- bzw. aug'-cc-pV{T,Q}Z- zum aug-cc-pV{Q,5}Z- bzw.

aug'-cc-pV{Q,5}Z-Basissatz verändern. Die counterpoise-korrigierten, extrapolierten aug-cc-pV{Q,5}Z- und aug'-cc-pV{Q,5}Z-Werte liegen sehr nahe beieinander und weichen von  $f_{12}$  ab.

Anders verhält es sich für das Ammoniakdimer: Hier liegen die cp-korrigierten und die unkorrigierten und die cp-korrigierten, extrapolierten aug-cc-pV{T,Q}- und aug-cc-pV{Q,5}Z-Werte (in rot) sehr nahe beieinander, was darauf schließen lässt, dass sich das Basissatzlimit hier befindet. Die  $f_{12}$ -Werte weichen erkennbar ab. Das ist entweder auf die fehlenden diffusen Funktionen mit höherem Drehimpuls oder aber auf die verwendeten  $2A^*$   $f_{12}$ -Approximation (es gibt verschiedene  $f_{12}$ -Approximationen, die vor allem auf der unterschiedlichen Verwendung von verschiedenen RI-Approximationen für die Integrale basieren) zurückzuführen und kann nicht abschließend geklärt werden, auch wenn es wie bei dem Gesamtsatz Hinweise darauf gibt, dass  $f_{12}$  bzw.  $r_{12}$  bei kleinen Basissätzen für intermolekulare Wechselwirkungen immer noch minimal vom Basissatzlimit abweicht.

### (7) Weitere wasserstoffverbrückte Systeme <sup>H11,H12</sup>



**Abbildung 4.11: Größerer Satz von 49 wasserstoffverbrückten Systemen (HB49). Deren Geometrien wurden wie im Text beschrieben berechnet.** <sup>H12</sup>

Wenn die wasserstoffverbrückten Systeme größer werden, wie für einige Dimere in Abbildung 4.11 gezeigt, ergeben sich ähnliche Ergebnisse wie für die kleineren Systeme. Hier nimmt jedoch im Vergleich zum reinen Charakter der Wasserstoffbrücke der Anteil der van-der-Waals Wechselwirkung zu. Die Geometrien wurden Aufgrund der Größe der Moleküle nicht mit CCSD(T)/aug'-cc-pVQZ optimiert, sondern es wurde eine Kombination genommen, bei der das QCISD(T)-Basissatzlimit mit

MP2 abgeschätzt wurde: In Methode (1) wurden QCISD(T)-Gradienten mit einem aug-cc-pVDZ Basissatz verwendet, und zu diesen aug-cc-pV{T,Q}Z ( $l^{-5}$  extrapolierte) Hartree-Fock-Differenzgradienten und MP2/aug-cc-pV{T,Q}Z Differenzgradienten extrapoliert:  $G(1) = G_{MP2}/\{T,Q\}Z + G_{QCISD(T)}/DZ - G_{MP2}/DZ$ . Mit Methode (2) wurden dann genauere QCISD(T)-Gradienten mit einem aug-cc-pVTZ Basissatz benutzt:  $G(2) = G_{MP2}/\{T,Q\}Z + G_{QCISD(T)}/TZ - G_{MP2}/TZ$ . Die dritte, verwendete Methode (3) ist cp-korrigiertes MP2/cc-pVTZ, welches beispielsweise dem S66-Satz von Hobza verwendet wird,<sup>350</sup> der wiederum unter Anderem für die D3-Parametrisierung genutzt wurde.

Alle Geometrien mit den drei verwendeten Methoden (1,2 und 3) wurden miteinander verglichen (detaillierte Ergebnisse sind in Tabelle A.4.1 im Anhang zu finden), wobei Werte am CCSD(T)-Basissatzlimit (extrapoliertes, cp-korrigiertes CCSD(T)/aug-cc-pV{T,Q}Z plus einer cp-korrigierten MP2/aug-cc-pV{5,6}Z-Korrektur) für alle Geometrien ermittelt wurden. Insgesamt ist die Dissoziationsenergie von Methode (2) im Mittel um lediglich 0.07 kJ/mol geringer als von Methode (1), die RMS-Abweichung beträgt 0.14 kJ/mol. Die MP2-Geometrien ergeben andererseits um 0.31 kJ/mol höhere Dissoziationsenergien als Methode (1) mit einem RMS-Fehler von 0.43 kJ/mol. Das bedeutet, dass für die Geometrien der wasserstoffverbrückten Systeme Methode (1) mit QCISD(T)/aug-cc-pVDZ-Geometriegradienten ausreichend ist. MP2/cc-pVTZ (cp-korrigiert) Geometrien sollten, wenn möglich, nicht für CCSD(T)-Basissatzlimit-Rechnungen verwendet werden, da der RMS-Fehler von CCSD(T) bei ca. 0.14 kJ/mol liegt (siehe Tabelle 3.13) und somit um einen Faktor drei geringer ist. Die Verwendung von MP2-Geometrien führt somit zu Dissoziationsenergien, die nicht nicht mehr die Genauigkeit von CCSD(T) wiedergeben.

Für Hartree-Fock sind verschiedene Extrapolationsschemata ( $l^{-5}$  und  $e^{-9\sqrt{l}}$ ) angewendet und mit dem Hartree-Fock Basissatzlimit verglichen (siehe Tabelle A.4.2.) worden. Interessanterweise stellte sich heraus, dass für kleine Basissätze wie aug-cc-pV{D,T}Z und aug-cc-pV{T,Q}Z das alte  $l^{-5}$ -Schema Energien näher am Basissatzlimit liefert; erst für größere Basissätze wie aug-cc-pV{Q,5}Z und aug-cc-pV{5,6}Z ist  $e^{-9\sqrt{l}}$  näher am Basissatzlimit.

**Tabelle 4.2. RMS-Fehler (in kJ/mol) zwischen dem CCSD(T) Basissatzlimit und verschiedenen MP2/CCSD(T) Kombinationen ohne cp-Korrekturen für den HB49 Satz.<sup>H12</sup>**

CCSD(T) MP2	T,QZ	QZ	D,TZ	TZ	DZ	MP2-Referenz
<b>5,6Z</b>	0.44	0.39	0.26	0.35	0.63	1.39
<b>Q,5Z</b>	0.38	0.33	0.21	0.30	0.58	1.41
<b>5Z</b>	0.14	0.19	0.26	0.29	0.50	1.57
<b>T,QZ</b>	0.30	0.31	0.40	0.36	0.42	1.70
<b>QZ</b>		0.51	0.65	0.64	0.70	1.83
<b>D,TZ</b>			1.45	1.41	1.36	2.48
<b>TZ</b>				1.38	1.42	2.25
<b>DZ</b>					2.91	2.94

Um CCSD(T)-Basissatzlimit-Abschätzungen zu erhalten, gibt es verschiedene Strategien:

- Die einfachste ist, CCSD(F12)(T) in Kombination mit dem cc-pVDZ-F12 Basissatz (die cc-pVDZ-F12 Basissätze erhalten automatisch diffuse Funktionen) zu verwenden. Hier wird jedoch lediglich ein RMS-Fehler von 0.5 kJ/mol erreicht (siehe Tabelle 4.4), was mehr als drei Mal so schlecht ist wie CCSD(T) am Basissatzlimit (mit 0.14 kJ/mol).
- Effizienter ist es, MP2 mit CCSD(T) zu kombinieren, in diesem Fall MP2/aug-cc-pV{T,Q}Z mit CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. Hier ergibt sich wieder ein RMS-Fehler von ca. 0.5 kJ/mol (siehe Tabelle 4.2). Dies ist die schnellste Methode, da die CCSD(T)/aug-cc-pVDZ-Rechnung weitaus weniger Zeit benötigt als CCSD(F12)(T)/cc-pVDZ-F12. Dies ist die Methode, die wir für die Geometrieoptimierungen (mit QCISD(T) anstatt CCSD(T)) verwendet haben.
- Mit CCSD(F12)(T)/cc-pV{D,T}Z-F12 wird der Fehler zu 0.30 kJ/mol reduziert, immer noch etwa einen doppelt so hohen RMS-Fehler wie das CCSD(T)-Basissatzlimit.
- MP2/aug-cc-pV{Q,5}Z zusammen mit CCSD(T)/aug-cc-pV{D,T}Z, welches wiederum weniger Rechenzeit als die F12-Rechnungen benötigt, kommt mit 0.2 kJ/mol recht nahe an das CCSD(T)-Basissatzlimit (Tabelle 4.2).
- Um das CCSD(T)-Basissatzlimit zu erreichen, sind counterpoise-Korrekturen unabdingbar. Hier reicht dann eine MP2/aug-cc-pV{T,Q}Z cp-korrigierte Rechnung mit einer CCSD(T)/aug-cc-p{D,T}Z cp-korrigierten Rechnung aus, um einen RMS-Fehler zu erhalten, der geringer als 0.2 kJ/mol ist (Tabelle 4.3).

**Tabelle 4.3. RMS-Fehler (in kJ/mol) zwischen dem CCSD(T) Basissatzlimit und verschiedenen MP2/CCSD(T) Kombinationen mit cp-Korrekturen für den HB49 Satz.<sup>H12</sup>**

CCSD(T) MP2	T,QZ	QZ	D,TZ	TZ	DZ	MP2-Referenz
<b>5,6Z</b>	Limit	0.12	0.14	0.29	0.94	1.39
<b>Q,5Z</b>	0.03	0.13	0.12	0.29	0.95	1.38
<b>5Z</b>	0.47	0.58	0.45	0.72	1.39	1.23
<b>T,QZ</b>	0.05	0.16	0.14	0.32	0.97	1.36
<b>QZ</b>		1.03	0.89	1.17	1.83	1.23
<b>D,TZ</b>			0.91	1.18	1.84	1.32
<b>TZ</b>				2.45	3.12	1.99
<b>DZ</b>					6.69	5.24

Leider bringen weder counterpoise-Korrekturen für F12-Rechnungen (Tabelle A.4.3) einen geringeren RMS-Fehler, noch die Kombination von CCSD(F12)(T) mit MP2-F12 (Tabellen 4.4. und A.4.3) eine signifikante Verbesserung. Dies liegt daran, dass die Triples-Anregungen in CCSD(F12)(T) nicht explizit korrigiert sind. Insofern ist es zwar recht leicht, das MP2-Basissatzlimit mit F12-Methoden zu erhalten (obwohl auch hier die Basissatzextrapolation von der Größe her vergleichbare Basissätze

wie MP2-F12 benötigt- F12-Basissatzextrapolationen bringen keine Verbesserung, siehe Abbildung A.4.11). Der (T)-Korrekturterm von CCSD(T) ist jedoch nach wie vor schlecht beschrieben und hier lohnen sich, da dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, eher Berechnungen ohne F12-Methode (siehe Abbildung A.4.12 im Anhang). Nur, wenn lediglich eine Berechnung gemacht werden soll wie in Punkt a., um das Basissatzlimit zu erreichen, ist F12 den Basissatzextrapolationen überlegen.

**Tabelle 4.4. RMS-Fehler (in kJ/mol) zwischen dem CCSD(T) Basissatzlimit und verschiedenen MP2/CCSD(T) Kombinationen ohne cp-Korrekturen für den HB49 Satz.<sup>H12</sup>**

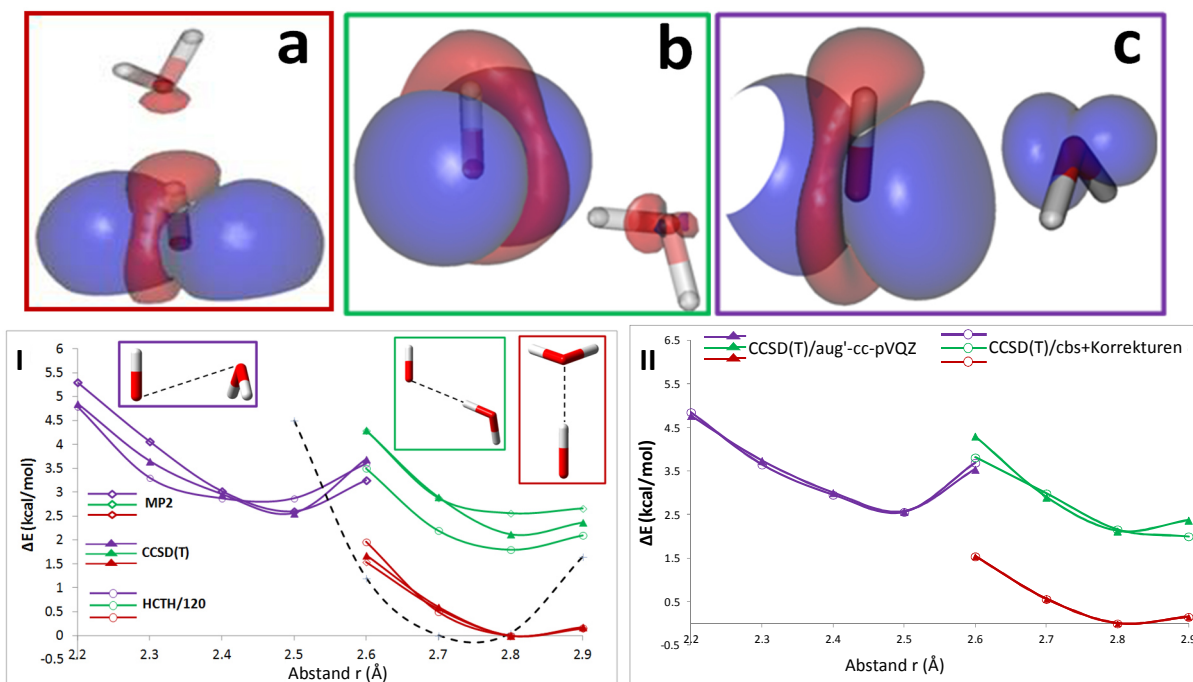
CCSD(F12)(T) MP2-F12	D,TZ-F12	TZ-F12	DZ-F12	MP2-F12-Referenz
QZ-F12	0.34	0.35	0.52	1.56
D,TZ-F12	0.32	0.33	0.49	1.52
TZ-F12		0.38	0.51	1.61
DZ-F12			0.54	1.72

Durch diese Berechnungen erhalten wir nicht nur die effizientesten Methoden (a. bis e.), um Basissatzlimit-CCSD(T)-Rechnungen durchzuführen, sondern ebenso einen Referenzsatz mit genauen CCSD(T)-Werten für diese 49 Systeme (siehe Tabelle A.4.4), der wiederum für die Validation von beispielsweise Dichtefunktionalen verwendet werden kann. Hier sind die Resultate jedoch ähnlich derer aus Abschnitt (2) dieses Kapitels, wobei bei den größeren wasserstoffverbrückten Systemen der Fehler von DFT-D etwas geringer wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die größeren Systeme (und den Satz von größeren Molekülen aus Abbildung 4.1 im Vergleich zu denen aus Abbildung 3.1.) einen größeren Anteil an Dispersion im Vergleich zu der Elektrostatik besitzen, die vor allem die Fehler in den Wasserstoffverbrückten Systemen verursacht. Jedoch werden auch hier für die meisten Funktionale die RMS-Fehler größer, wenn eine Dispersionskorrektur hinzuaddiert wird. Auch für diesen größeren Satz von Wasserstoffverbrückten Systemen hat MP2 einen RMS-Fehler von 1.3 kJ/mol, kleiner als alle Dichtefunktionale mit oder ohne Dispersionskorrekturterm (siehe Abbildung A.4.5).

### **(8) Radikalisch wasserstoffverbrückte Systeme<sup>H10</sup>**

Bislang haben wir uns auf geladene und neutrale, wasserstoffverbrückte Systeme konzentriert- im Folgenden betrachten wir ein radikalisch gebundenes, wasserstoffverbrücktes System: OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>. Wir beginnen mit OH...H<sub>2</sub>O. Hier stellt sich die Frage, welche lokalen Minima existieren und ob das System eine sogenannte Halbbindung ausbilden kann.<sup>351-356</sup> Diese Halbbindung ist eine Zwei-Zentren-drei-Elektronenbindung zwischen dem einfach besetzten p-Orbital des OH-Radikals, das als Akzeptor fungiert, und dem doppelt besetzten p-lone-pair des Wassermoleküls als Donor (siehe die Spindichte in Abbildung 4.21c).<sup>357</sup> Die Halbbindung würde bei relativ kleinen OH...H<sub>2</sub>O Abständen stattfinden, die wiederum in der flüssigen und nicht in der Gasphase zu beobachten sein sollte.<sup>358-360</sup> Da ein Großteil der Car-Parinello Molekuldynamik(CPMD)-Simulationen der Kooperationspartner in der flüssigen Phase mit DFT oder DFT-D durchgeführt wird, besteht die Frage, ob dieses in der flüssigen Phase gefundene Phänomen der Halbbindung nicht ein Artefakt des Selbstinteraktionsfehlers in DFT

ist.<sup>355,361</sup> Wenn ein lokales Minimum mit post-Hartree-Fock Methoden in der Gasphase bei geringeren Abständen gefunden werden kann, würde dies die Existenz der Halbbindung untermauern.



**Abbildung 4.12: Geometrien und Spindichten (lila, grün; b, c und a, rot) von OH...H<sub>2</sub>O. In der unteren Grafik (I und II) sind Energien als Funktion des O...O Abstandes relativ zum globalen Minimum gezeigt. In Gruppe 1 (lila, rot) wurde nur die O...O-Distanz parametrisch festgehalten und variiert, während in Gruppe 2 (grün) sowohl die O...O als auch die HO...H-Distanz parametrisch festgehalten und variiert wurden. Unten links (I) sind die MP2-, CCSD(T)- und HCTH/120-Konfigurationen der drei Minima im Vergleich zu HF...H<sub>2</sub>O (gestrichelt, schwarz) dargestellt. Auch weitere Korrekturen auf die CCSD(T)-Energien zeigen (rechts, b), dass die Genauigkeit von MP2 ausreichend ist. Die Energiedifferenz entspricht der Differenz zum globalen Minimum (rot).<sup>H10</sup>**

Deshalb wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt, bei denen die verschiedenen Distanzen bei einem bestimmten Wert festgehalten wurden: In Abbildung 4.12 ist es der O...O-Abstand, wobei hier die Basissatzabhängigkeit (aug'-cc-pVQZ und aug'-cc-pV5Z) und die Referenzwellenfunktion (UHF und ROHF) getestet worden sind: Der Effekt der Referenzwellenfunktion ist jedoch kaum erkennbar, was darauf hinweist, dass das System keinen großen Multireferenzcharakter besitzt. In Abbildung 4.12 (unten links) sieht man, dass ein Maximum zwischen den verschiedenen (rot, grün und lila), mit konstantem O-O Abstand optimierten Konformeren existieren muss und CCSD(T)/aug'-cc-pVQZ ähnliche Ergebnisse wie MP2/aug'-cc-pVQZ erzielt, es sind somit zwei Minima (in rot und lila) erkennbar. Das Minimum der Gruppe 1, (c) in lila stellt die Halbbindung dar. Auch HCTH/120 erzielt relativ gute Ergebnisse, die ebenso vergleichbar mit CCSD(T) sind. Für die grüne Kurve wurde zusätzlich zum O..O auch der HO...H-Abstand festgehalten.

Da die Energiedifferenzen relativ gering sind, wurden auf den CCSD(T)-Geometrien weitere Rechnungen durchgeführt, um eine Abschätzung nahe des Full-CI Limits zu machen. Dies wurde getan, um zu bestätigen, dass es sich um reale Minima handelt und dies kein Artefakt der jeweiligen Methode ist.



Hierzu wurden verschiedene Effekte berücksichtigt, unter anderem wurden CCSD/aug'-cc-pV{5,6}Z, CCSD(T)/aug'-cc-pV{Q,5}Z, CCSDT(Q)/aug'-cc-pV{D,T}Z, Core-Valenz CCSD(T)/aug'-cc-pwCV{T,Q}Z, skalarrelativistische  $\Delta$ CCSD(T)/aug-cc-pwCV{T,Q}Z-DK und DBOC-Rechnungen mit CCSD/aug-cc-pVDZ{UHF}-Rechnungen ähnlich der verschiedenen Korrekturen in Kapitel 3.1.1 gemacht. Somit wurden, ähnlich wie in Kapitel 3.1.1, alle Effekte, die über CCSD(T) hinausgehen, berechnet. Wie aus Abbildung 4.12 (unten rechts) ersichtlich, spielen diese Effekte kaum eine Rolle, und die beiden Minima in lila mit der Halbbindung und rot sowie die Maxima bleiben bestehen.

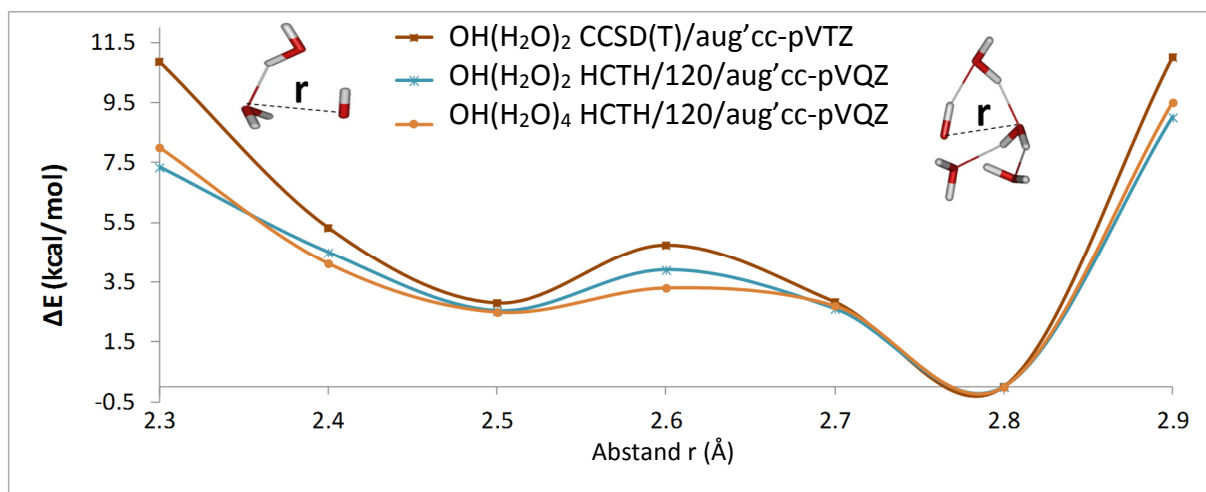


Abbildung 4.13: CCSD(T)/aug'-cc-pVTZ- und HCTH/120-Ergebnisse für OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> und OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. Wieder wurde die O-O-Distanz bei bestimmten Werten r festgehalten (siehe Skizzen) und alle anderen Parameter frei optimiert. Die Energiedifferenz entspricht der Differenz zum globalen Minimum bei etwa 2,8 Ångstrom.<sup>H10</sup>

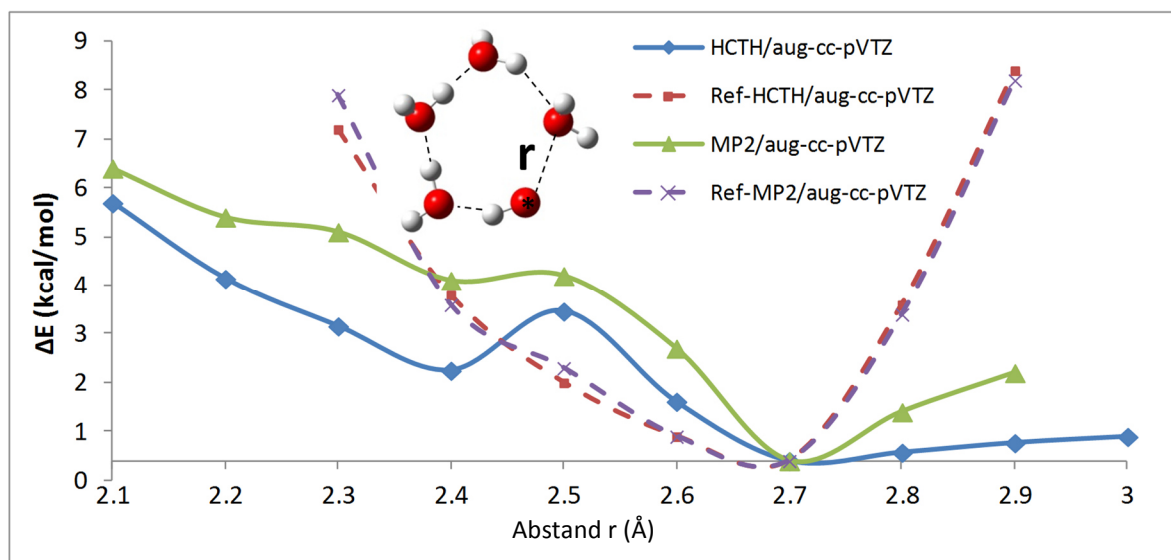


Abbildung 4.14: HCTH- und MP2-Energien für den ringförmigen OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>-Cluster. Gestrichelt die Bindung des ringförmigen HF...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>-Clusters zum Vergleich (gestrichelte Linien, Ref-HCTH und Ref-MP2). Die Energiedifferenz entspricht der Differenz zum globalen Minimum.<sup>H10</sup>

Auch für größere OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Systeme, wie OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> und OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> existiert die Halbbindung als lokales Minimum, wie in Abbildungen 4.13 und 4.14 gezeigt. Für OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> wie auch dem geclustertem OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> sind sowohl die Halbbindung (bei ca. 2.5 Ångstrom) als auch das lokale Minimum (bei 2.8 Ångstrom) bei ähnlichen Abständen zu finden wie beim OH...H<sub>2</sub>O-Molekül. Für das ringförmige OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> hingegen sind sowohl die Halbbindung als auch das globale Minimum um etwa 0.1 Ångstrom zu kleineren Abständen verschoben. Das lokale MP2-Minimum bei 2.4 Ångstrom in grün ist gegenüber dem DFT (HCTH/120)-Minimum in blau kaum ausgeprägt.

Methode/ System	Lokales Minimum Abstand 2.4 Å	Globales Minimum Abstand 2.8 Å
CCSD(T), HCTH/120 / OH...(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		
MP2 / OH...(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>		

Abbildung 4.15: CCSD(T)-Spindichten des OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Clusters und MP2-Spindichten des OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>-Clusters aus Abbildung 4.12 für das lokale (Halbbindungs-) Minimum bei 2.4 Å, sowie das globale Minimum bei 2.8 Å.<sup>H10</sup>

In Abbildung 4.15 sind die Spindichten für die größeren Systeme gezeigt, wobei selbst für das globale Minimum die Halbbindung erkennbar ist. Daher kann die Halbbindung durch die durchgeführten post-Hartree-Fock Rechnungen bestätigt werden: Sie liegt in allen Fällen der berechneten OH...(H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-4</sub> -Verbindungen bei etwa 2 kcal/mol und ist somit in der flüssigen Phase recht einfach zugänglich, in Car-Parrinello Molekulardynamikrechnungen sichtbar und wahrscheinlich kein Artefakt von DFT.

#### 4.1.2 Vibrationsanalysen und Interaktionen von geladenen Systemen<sup>H6,H13,H14,H15,H16,H17,H18</sup>

##### (1) Allgemeine Form

In diesem Kapitel wenden wir uns Vibrationspektren zu, um den Effekt der intermolekularen Wechselwirkungen in Aggregaten auf diese Spektren zu untersuchen. Da die *intermolekularen* Schwingungen jedoch sehr geringe Wellenzahlen besitzen und auch durch die harmonische Näherung nicht gut zu beschreiben sind, wenden wir uns dem Effekt zu, der auf die *intramolekularen* Schwingungen ausgeübt wird. Auch hier sollten, wenn möglich, anharmonische Effekte berücksichtigt werden, dies kann dann jedoch mit einfacheren Methoden erfolgen, als bei der Beschreibung der *intermolekularen* Schwingungen notwendig wäre.

Um Vibrationspektren über die harmonische Näherung hinaus zu bestimmen, gibt es mehrere Ansätze.<sup>362,363,364,365,366,367</sup> Einer davon ist die Bestimmung der vollen kubischen Kraftfeld-Matrizen ( $\Phi_{ijk}$ ) sowie die Halbdigonalelemente ( $\Phi_{ijkk}$ ) der quartischen Kraftfeld-Matrixelemente, indem man die numerischen Ableitungen der analytisch ermittelbaren zweiten Ableitungen bildet.<sup>368</sup> Die Potentialenergiehyperfläche wird durch die harmonische Näherung sowie kubische und quartische Terme dargestellt:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i q_i^2 + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \Phi_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkk} \Phi_{ijkk} q_i q_j q_k q_k \quad (130)$$

mit  $q$  als den jeweiligen dimensionslosen Normalkoordinaten, den harmonischen Frequenzen  $\omega_i$  und den dritten und halbdigonalen vierten Ableitungen  $\Phi_{ijk}$  und  $\Phi_{ijkk}$  nach den Normalkoordinaten. Wir erhalten die Kraftkonstantenmatrizen der dritten und vierten Ordnung, indem wir die harmonischen Frequenzen  $\omega_{jk}$  mit dem Abstand  $\delta q_i$  vom Gleichgewichtsabstand  $R_e$  entlang der Normalkoordinaten berechnen:

$$\begin{aligned} \Phi_{ijk} &= \frac{\omega_{jk}(R_{e,i} + \delta q_i) - \omega_{jk}(R_{e,i} - \delta q_i)}{2\delta q_i} \\ \Phi_{ijkk} &= \frac{\omega_{jk}(R_{e,i} + \delta q_i) + \omega_{jk}(R_{e,i} - \delta q_i) - 2\omega_{jk}(R_{e,i})}{(2\delta q_i)^2} \end{aligned} \quad (131)$$

Da die Vibrationslevels genauso durch eine Taylor-Reihe berechnet werden können:

$$E(v) = \sum_k \omega_k \left( v_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_{kl} \omega_{kl} \chi_{kl} \left( v_k + \frac{1}{2} \right) \left( v_l + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (132)$$

sind die anharmonischen Frequenzen mit den Anharmonizitätskonstanten  $\chi_{ii}$  gegeben durch:

$$v_i = \omega_i + 2\omega_{ii}\chi_{ii} + \frac{1}{2} \sum_k \omega_{ik}\chi_{ik} \quad (133)$$

und die anharmonischen Konstanten  $\omega_{ii}\chi_{ii}$  wiederum durch die Kraftkonstantenmatrizen der dritten und vierten Ordnung bestimmt:

$$\begin{aligned} \omega_{kk}\chi_{kk} &= \frac{1}{16} \Phi_{kkkk} - \frac{1}{16} \Phi_{kkm}^2 \frac{8\omega_k - 3\omega_m^2}{(\omega_k^2 - \omega_m^2)} \omega_m \\ \omega_{kl}\chi_{kl} &= \frac{1}{16} \Phi_{kkll} - \frac{1}{16} \Phi_{klm}^2 \frac{8\omega_k - 3\omega_m^2}{(\omega_k^2 - \omega_m^2)} \omega_m \end{aligned} \quad (134)$$

Da die Berechnung zweiter Ableitungen durch hochgenaue Methoden wie CCSD(T) nur für relativ kleine Moleküle möglich ist und zudem für experimentell vergleichbare Ergebnisse zumindest ein Basissatz von großer triple- $\zeta$ -Qualität verwendet werden sollte, sind die Möglichkeiten von hochgenauen Post-Hartree-Fock Methoden beschränkt. MP2 wiederum liefert für semirigide Moleküle, für die die Anwendung dieser Methode sinnvoll ist, kaum bessere Resultate als gängige Dichtefunktionale für harmonische Frequenzen, wie Abbildung 4.16 zeigt.

## (2) Methodenabhängigkeit von harmonischen Frequenzen<sup>H4, H16</sup>

Ein erster Schritt für die Berechnung (an)harmonischer Frequenzen erfordert die Validation gängiger Dichtefunktionale um herauszufinden, von welcher Genauigkeit für DFT überhaupt auszugehen ist. Es

können möglicherweise Probleme beim Abschätzen auftreten, wie gut die Basissatzkonvergenz ist und wie hoch letztlich die Genauigkeit für anharmonische Korrekturen aus Gleichung (133) ist - auch im Vergleich zu MP2. Zu diesem Zweck wurde ein Interface von dem Programm Cadpac, das die obigen Gleichungen ausrechnet und die kartesischen Koordinaten in Normalkoordinaten (nach Berechnung der harmonischen Frequenzen am globalen Minimum) transformiert, und für das Programm Gaussian, in welchem die harmonischen Frequenzrechnungen gemacht wurden, programmiert. Wir haben es hier also weniger mit der Entwicklung einer neuen Methode als vielmehr mit der Validation der Dichtefunktionaltheorie mit einer gängigen Methode zu tun.

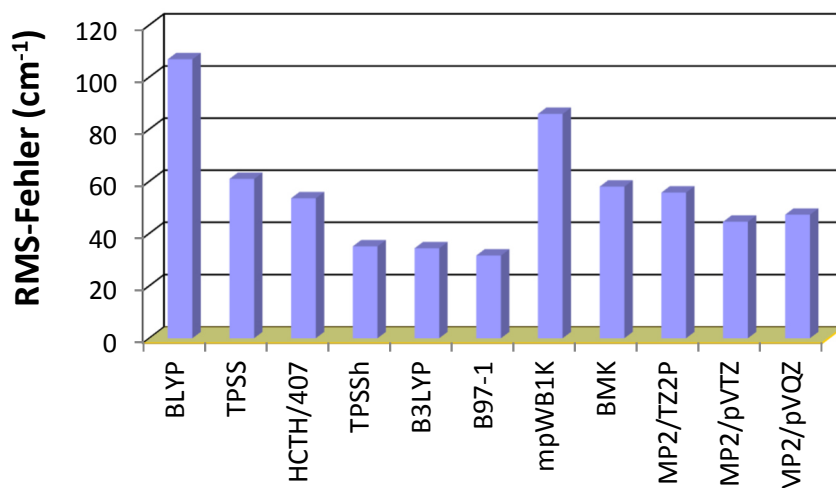


Abbildung 4.16: RMS-Fehler harmonischer Frequenzen verschiedener Methoden im Vergleich zu CCSD(T)/cc-pVQZ für einen Satz von 17 Molekülen, für den sowohl harmonische Frequenzen, als auch quartische CCSD(T)/cc-pVQZ-Kraftfelder zuvor berechnet wurden: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,<sup>369</sup> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,<sup>370,371</sup> CCl<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>,<sup>372</sup> CH<sub>2</sub>NH,<sup>373</sup> CH<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>,<sup>374</sup> H<sub>2</sub>CO,<sup>375</sup> H<sub>2</sub>O,<sup>376</sup> H<sub>2</sub>S,<sup>377</sup> HCN, N<sub>2</sub>O,<sup>378</sup> NH<sub>2</sub>,<sup>379</sup> PH<sub>3</sub>,<sup>380</sup> SiF<sub>4</sub>,<sup>381</sup> SiH<sub>4</sub><sup>382</sup> und SO<sub>2</sub>.<sup>383 H16</sup>

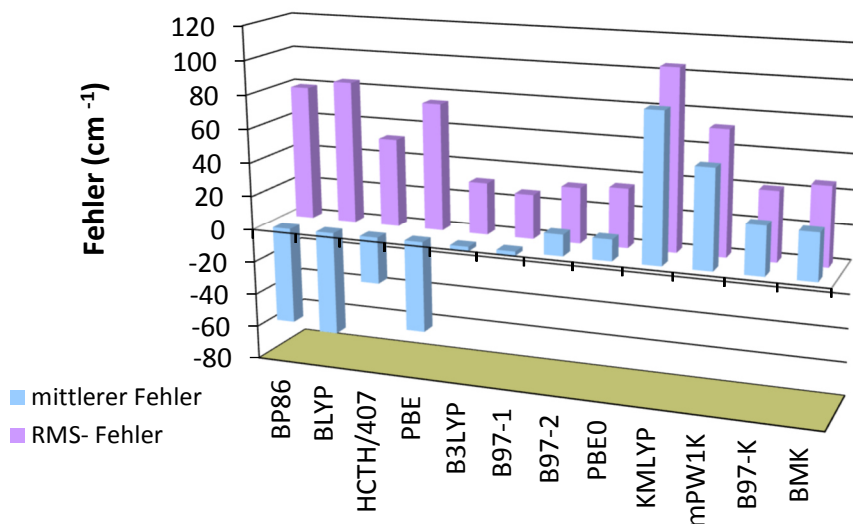


Abbildung 4.17: RMS-Fehler harmonischer Frequenzen verschiedener Methoden im Vergleich zu CCSD(T)/cc-pVTZ oder CCSD(T)/cc-pVQZ für einen Satz von 31 Molekülen und 202 Frequenzen: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CCl<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>NH, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, FCCH, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SiO, HCN, HF, *cis*-HSiOH, *trans*-HSiOH, N<sub>2</sub>, *cis*-N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, *iso*-N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, *trans*-N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, *s*-Tetrazin.<sup>H4</sup>

Die Ergebnisse der Dichtefunktionale und MP2 sind in Abbildung 4.16 für 17 Moleküle dargestellt und lassen sich auf größere Systeme übertragen, wie in Abbildung 4.17 gezeigt. Hier geben Hybridfunktionale wie B3LYP RMS-Fehler von etwa 30 Wellenzahlen.

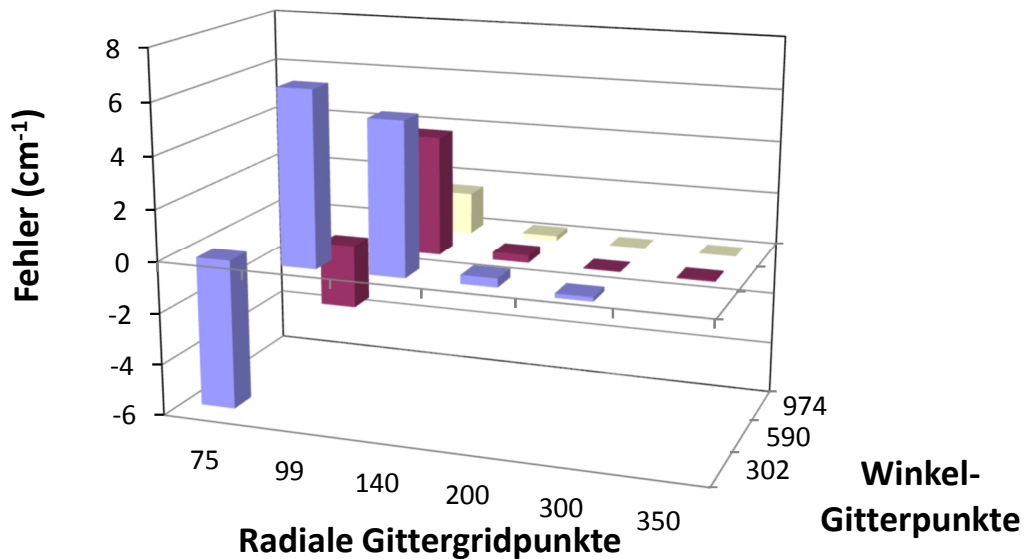


Abbildung 4.18: Durchschnitt der beiden Fehler für die außerdiagonalen Anharmonizitätselemente der beiden Streckschwingungen von Wasser in Abhängigkeit der verwendeten numerischen DFT-Quadratur. Der absolute Wert für die Anharmonizitätskorrektur für die Streckschwingung am Referenzgitter beträgt 172 Wellenzahlen.<sup>H16</sup>

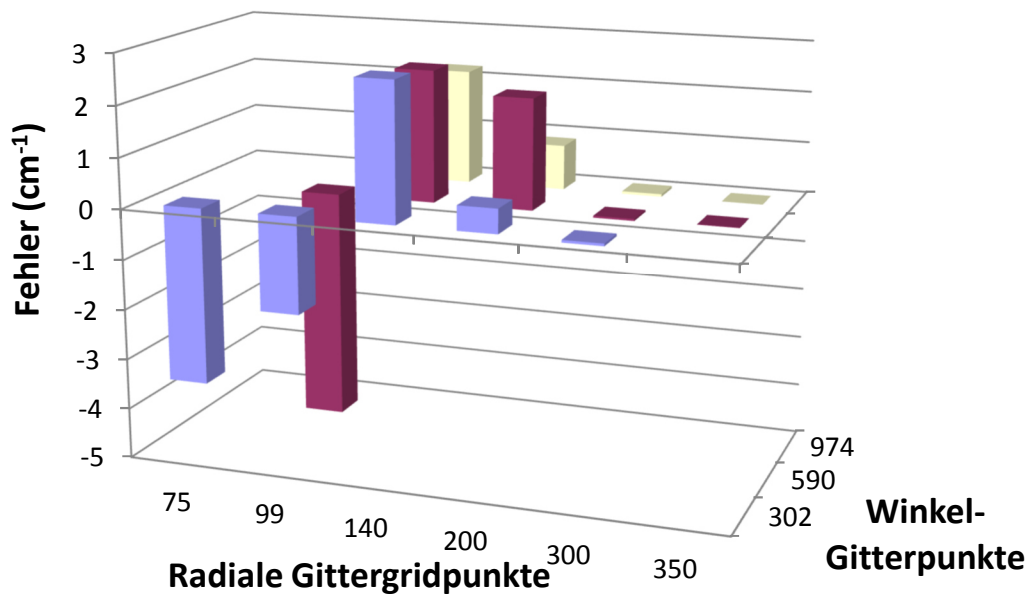


Abbildung 4.19: Durchschnitt der beiden Fehler für die außerdiagonalen Anharmonizitätselemente der beiden Streckschwingungen von Schwefeldioxid in Abhängigkeit der verwendeten numerischen DFT-Quadratur. Der absolute Wert für die Anharmonizitätskorrektur für die Streckschwingung am Referenzgitter beträgt 12 Wellenzahlen.<sup>H16</sup>

### (3) Abhängigkeit von der Gittergröße<sup>H16</sup>

In der Dichtefunktionaltheorie sind mehrere Parameter von besonderer Bedeutung: neben dem Basissatz und dem Funktional gibt es einen dritten Parameter - die Größe des Austausch-Korrelationsgitters, auf dem die numerische Integration durchgeführt wird. Als vierter Punkt kann für die Berechnung einer numerischen Ableitung die Schrittweite genannt werden. Alle diese Größen müssen validiert und die Fehlerabhängigkeit untersucht werden, um am Ende eine Methode zu erhalten, die robust gute Ergebnisse für die Anwendungen liefert.

Zunächst wurden die Austauschkorrelationsgitter untersucht: Die Anharmonizitäten sind, wie aus den Abbildungen 4.18 und 4.19 ersichtlich wird, kritisch von der Größe dieser Gitter abhängig. Die Anzahl der Punkte, die standardmäßig für Energien verwendet werden, sind 50x194, 75x194, 75x302 und 99x590 (genannt „SG1“, „Medium“, „Fine“ und „Ultrafine“). Hierbei zeigt die erste Zahl die Anzahl der radialen, die zweite Zahl die Anzahl der Winkel-Gitterpunkte an.

Wie aus den Abbildungen 4.18 und 4.19 ersichtlich, sind alle diese standardmäßig verwendeten Gitter zu klein für die Berechnung der Anharmonizitätskonstanten und geben Fehler von mehreren Wellenzahlen im Vergleich zu dem größten hier verwendeten Gitter (400x974), wobei dies ein oftmals übersehenes Problem bei der Berechnung der Anharmonizitätskonstanten darstellt.

Für die Größe der Schrittweiten  $\delta q_i$  entlang der Normalkoordinaten in Gleichung (131) wurden verschiedene Parameter ausgewählt und getestet, wobei  $c$  lediglich einen Vorfaktor darstellt:

$\delta q_i = c \quad (1)$ $\delta q_i = c \times \sqrt{\frac{\mu}{\text{amu}}} \quad (2)$ $\delta q_i = c \times \frac{1}{\sqrt{\frac{\mu}{\text{amu}}}} \times \frac{1 \text{ cm}^{-1}}{\omega_i} \propto c \times \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (3,4)$ $\delta q_i = c \times \sqrt{\frac{\mu}{\text{amu}}} \times \sqrt{\frac{1 \text{ cm}^{-1}}{\omega_i}} \quad (5)$	(135)
---	-------

Im ersten Fall wurde die Schrittweite einfach konstant entlang der Normalkoordinate gehalten, während im zweiten Fall die Schrittweite mit der Wurzel der reduzierten Masse multipliziert wurde, was einer Normalisierung der Schrittweite für jedes Atom, unabhängig der Masse, entspricht. So würden im zweiten Fall in beispielsweise einer C-O Schwingung beide Atome mit den gleichen Abständen bewegt. Im dritten Fall wird die Schrittweite so gewählt, dass ein konstanter Energieunterschied besteht, in diesem Fall ein mH;<sup>384</sup> im vierten Fall optimieren wir die Schrittweite in Abhängigkeit von  $\frac{1}{\sqrt{k}}$  und im fünften Fall von der reduzierten Masse und der harmonischen Frequenz. Diese Schrittweiten können mit den Ergebnissen einer Richardson-Extrapolation verglichen werden, in der der Diskretisierungsfehler schrittweise eliminiert werden kann.<sup>385</sup> Wenn wir mehrere Schrittweiten aus Gleichung (131) haben, können die Schrittweiten miteinander kombinieren, um den Diskretisierungsfehler zu eliminieren. Dies wurde mit den Schrittweiten 0.08, 0.1, 0.12 und 0.14  $a_0$  sowie den Schrittweiten 0.1, 0.12 und 0.14  $a_0$  getan und stellt unsere Referenzwerte dar, wobei die Kraftkonstantenmatrizen durch die folgende Gleichung erhalten wurden, in der der Diskretisierungsfehler nur noch in vierter Ordnung auftritt ( $h^4$ ):

$$\begin{aligned}
 D_1 &= \Phi_{ijkk}(x) + O(h^2) = \frac{\omega_{jk}(R_{e,i} + \delta q_i) + \omega_{jk}(R_{e,i} - \delta q_i) - 2\omega_{jk}(R_{e,i})}{(2\delta q_i)^2} \\
 D_2 &= \Phi_{ijkk}(x) + O(4h^2) = \frac{\omega_{jk}(R_{e,i} + 2\delta q_i) + \omega_{jk}(R_{e,i} - 2\delta q_i) - 2\omega_{jk}(R_{e,i})}{(4\delta q_i)^2} \\
 \frac{4D_1 - D_2}{3} &= D_1 + \frac{D_1 - D_2}{3} = \Phi_{ijkk}(x) + O(h^4)
 \end{aligned}
 \tag{136}$$

Diese Formel ist äquivalent zu einer 5-Punkte-Formel und kann rekursiv angewendet werden, um den Diskretisierungsfehler weiter zu minimieren. Da der numerische Fehler jedoch bleibt, werden vor allem große Abstände für Gleichung (131) verwendet und die Ergebnisse mit verschiedenen Schrittweiten für die Dreipunktformel aus Gleichung (136) getestet. In Tabelle 4.5 werden fundamentale Frequenzen für die 9 Moden von CH<sub>2</sub>NH in Abhängigkeit der Schrittweite und deren Realisierungsmodell gezeigt:

**Tabelle 4.5: B97-1/TZ2P fundamentale Frequenzen in cm<sup>-1</sup> von CH<sub>2</sub>NH für verschiedene Schrittweiten und Methoden nach Gleichungen (135) und (136). Die Schrittweiten in Zeile 3 sind, wenn nicht anders angegeben, in atomaren Einheiten. Rot bedeutet eine Abweichung von mehr als 10 Wellenzahlen von den Referenzwerten der Richardson-Extrapolation, gelb eine Abweichung von mehr als 5 Wellenzahlen.<sup>H16</sup>**

Schrittweite Mode	Methode								
	Uniform (1)			(2)	(3)	(4)	(5)	Richardson-Extrapolation	
	0.02 a.u.	0.025 Å	0.12 a.u.	0.025 Å	1 mH	0.06 a.u.	0.04 a.u.	0.08/0.1/0.12/0.14 a.u.	0.1/0.12/0.14 a.u.
1	3279	3281	3252	3280	3275	3283	3283	3283	3284
2	2996	2996	2987	2995	2995	2995	2997	2997	2997
3	2868	2868	2860	2868	2868	2878	2869	2870	2870
4	1670	1672	1671	1672	1673	1672	1672	1672	1672
5	1458	1460	1461	1460	1462	1460	1460	1460	1460
6	1323	1335	1339	1336	1339	1338	1336	1335	1336
7	1091	1131	1140	1137	1141	1138	1135	1132	1135
8	1045	1073	1079	1077	1081	1079	1076	1074	1076
9	1058	1058	1060	1058	1064	1058	1058	1057	1058

Die Referenzwerte der Richardson-Extrapolation sind nahezu konvergiert, auch wenn beide Ergebnisse für die siebte Frequenz nach wie vor um maximal drei Wellenzahlen voneinander abweichen. Für alle Methoden wurden viele Vorfaktoren (Konstanten  $c$  in Gleichung (135)) geprüft, die dann in Zeile drei dargestellt sind. Mit den optimalen Vorfaktoren sind die maximalen Fehler der einzelnen Methoden 4 cm<sup>-1</sup> (Methode 1), 4 cm<sup>-1</sup> (Methode 2), 9 cm<sup>-1</sup> (Methode 3), und 1 cm<sup>-1</sup> (Methode 4), und die mittleren absoluten Abweichungen 1.6, 1.2, 4.0 und 0.2 cm<sup>-1</sup>. Diese optimalen Schrittweiten sind sehr wichtig, wie speziell die Moden 1 und 6 bis 9 für die konstante Schrittweite (1) von 0.02 a<sub>0</sub> und 0.12 a<sub>0</sub> zeigen. Für die kleine Schrittweite hat beispielsweise Mode 1 einen Fehler von 30 Wellenzahlen, während für die große Schrittweite Mode 8 fast 30 Wellenzahlen Abweichung ergibt. Deshalb ist eine variable Schrittweite, wie beispielsweise in Methode 5, der konstanten Schrittweite in Methode 1 vorzuziehen, wobei aber auch hier Abweichungen von einer Wellenzahl bis zu drei Wellenzahlen auftreten können.

#### (4) Abhängigkeit von Methode und Basissatz für anharmonische Frequenzen<sup>H17</sup>

Die letzten beiden Parameter sind der Basissatz und das Funktional bzw. die Methode, die in den Abbildungen 4.20 und 4.21 untersucht werden. Dort sind die RMS-Fehler anharmonischer Korrekturen für verschiedene Systeme und Basissätze unter Verwendung des B97-1 Funktionals (Abbildung 4.20) bzw. unterschiedlicher Methoden (Abbildung 4.21) bei festem Basissatz (TZ2P) dargestellt. Als "exakte Referenz" wurde jeweils CCSD(T) gewählt.

Für die Basissatzabhängigkeit sind die Abweichungen, gemessen am intrinsischen Fehler, der für die Dichtefunktionaltheorie in den Abbildungen 4.16 und 4.17 dargestellt wurde, ab größeren double- $\zeta$ -Basissätzen relativ gering. Das hier benutzte B97-1-Funktional weist sowohl in Abbildung 4.16 als auch in Abbildung 4.17 die geringsten Fehler für harmonische Frequenzen auf. Für die anharmonischen Korrekturen als Funktion der Methode ergeben laut Abbildung 4.21 reine GGA-Funktionale zusammen mit B3LYP die geringsten Abweichungen und Funktionale mit höherem Anteil an Hartree-Fock Austausch, beispielsweise BMK, höhere Abweichungen bis zu 30 Wellenzahlen. Allgemein lässt sich festhalten, dass gängige Hybridfunktionale (B3LYP, B97-1) mit einem großen double- $\zeta$ -Basissatz harmonische Frequenzen mit einem RMS-Fehler von ca. 30 Wellenzahlen beschreiben und die anharmonischen Korrekturen einen RMS-Fehler von ca. 10 Wellenzahlen. Die Fehler dieser beiden Komponenten verhalten sich jedoch nicht additiv; die RMS-Fehler der fundamentalen (bzw. anharmonischen) Frequenzen sind gleich dem RMS-Fehler der harmonischen Frequenzen.

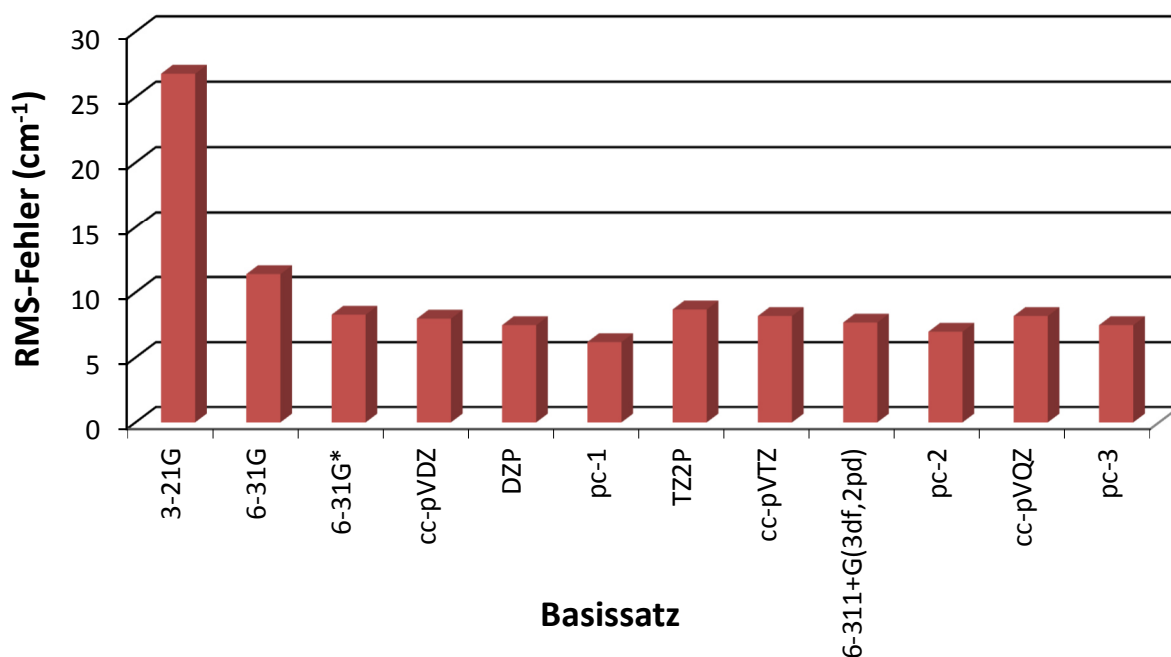
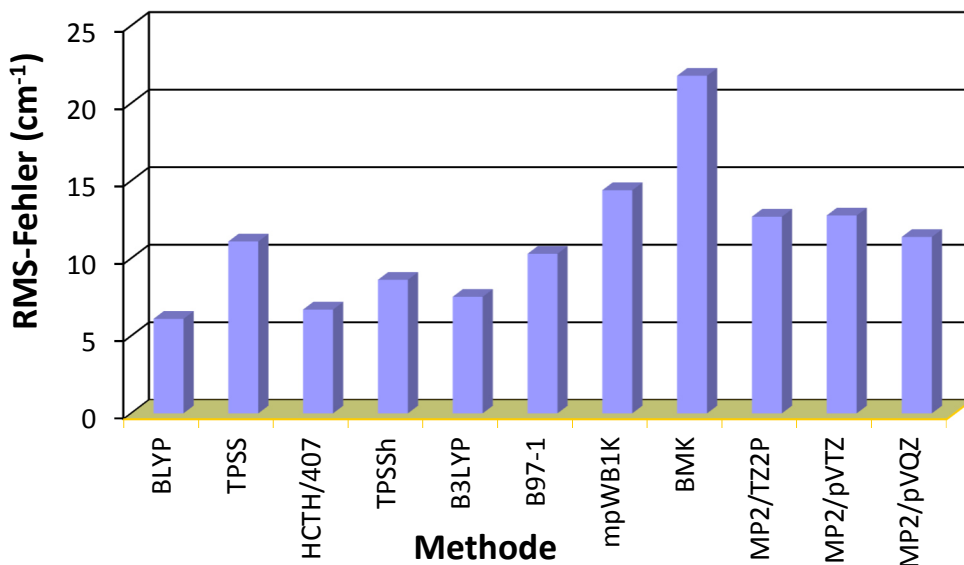


Abbildung 4.20: Die RMS-Fehler aller anharmonischen Frequenzen (Gleichung (133)) für verschiedene Basissätze für das B97-1-Funktional im Vergleich zu CCSD(T) für die 17 Systeme aus Abbildung 4.16.<sup>H17</sup>





**Abbildung 4.21:** Die Fehler in den Anharmonizitätskorrekturen (Gleichung (133)) für verschiedene Methoden in Kombination mit den TZ2P-Basisatz im Vergleich zu CCSD(T) für die 17 Systeme aus Abbildung 4.16.<sup>H17</sup>

**(5) Anwendung: (Aza)benzole<sup>H18</sup>**

Die ersten größeren Moleküle, an der die DFT-Anharmonizitätskorrekturen bzw. fundamentale Frequenzen getestet wurden, stehen nicht mit den intermolekularen Wechselwirkungen im direkten Zusammenhang, dienen jedoch zur Abschätzung der Genauigkeit von DFT. Dazu wurden die anharmonischen Frequenzen von (Aza)benzolen berechnet und mit dem Experiment verglichen.<sup>H18</sup> Die RMS Abweichung der experimentellen Daten von B97-1 für die IR-Schwingungsfrequenzen beträgt für Benzol 12.2 (2.8, wenn die hochfrequenten C-H-Schwingungen vernachlässigt werden) cm<sup>-1</sup>, für Pyridin 8.4 (5.2) cm<sup>-1</sup>, für Pyrimidin 5.3 cm<sup>-1</sup>, für Pyrazin 6.9 (5.3) cm<sup>-1</sup>, für 1,3,5-Triazin 7.5 (5.0) cm<sup>-1</sup>, für 1,2,3 Triazin 5.2 cm<sup>-1</sup>, für 1,2,4-Triazin 16.1 (5.8) cm<sup>-1</sup> und für s-Tetrazin 15.2 (14.8) cm<sup>-1</sup>. Die angegebenen Werte in Klammern sind ohne CH-Streckschwingungen. Für Pyridazin waren verschiedene experimentelle und auch die theoretischen Werte zu weit voneinander entfernt, als dass dafür eine Fehlerangabe sinnvoll gewesen wäre. Im Allgemeinen hat sich herausgestellt, dass die Methode zur Aufklärung der IR-Spektren der Azabenzene beitragen konnte. In einigen Fällen wurden in den experimentellen Spektren sogar Fermi-Resonanzen (wenn Normal- und Ober- bzw. Kombinationsschwingungen nahezu entartet sind und sich somit beeinflussen) identifiziert, die zu einer falschen Zuordnung der experimentell bestimmten Frequenzen führten, die dann lediglich mit harmonisch berechneten Frequenzen verglichen wurden. Für die Fermi-Resonanzen wurden die ungestörten Werte genommen und die Resonanzmatrix diagonalisiert, um die Eigenwerte und die gestörten Frequenzen zu erhalten. Die Frequenzen von Benzol und s-Tetrazin wurden noch einmal genauer untersucht, indem CCSD(T) harmonische Kraftfelder/Frequenzen mit den quartischen DFT-Kraftfeldern/anharmonischen Korrekturen kombiniert wurden:

$v_i = \omega_i^{CCSD(T)} + \{v_i - \omega_i \chi_{ii}\}^{B97-1}$	(137)
---	-------

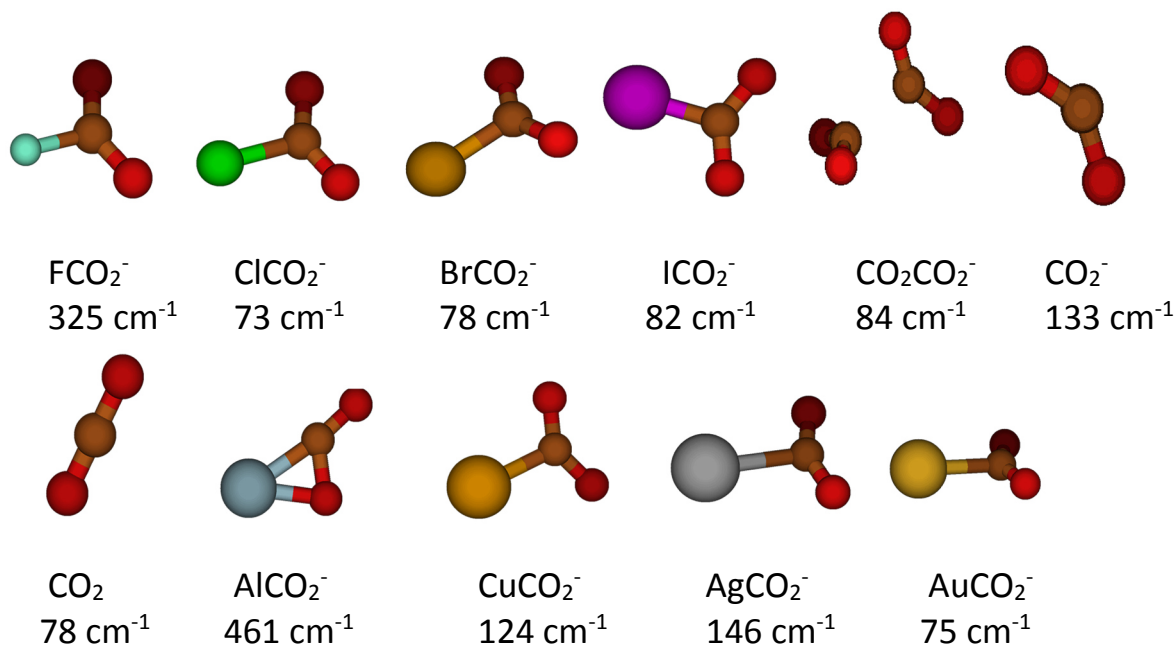
Da sowohl die RMS-Fehler von CCSD(T)/cc-pVTZ für die harmonischen Frequenzen als auch die der anharmonischen B97-1-Korrekturen jeweils etwa 7-10 cm<sup>-1</sup> betragen, besitzt die Kombination beider

Methoden einen Maximalfehler von 20 Wellenzahlen. Für Benzol ergeben sich RMS-Fehler von 7.8 (4.5)  $\text{cm}^{-1}$ , für s-Tetrazin von 12.2 (11.3)  $\text{cm}^{-1}$ . Die Fehlerreduktion für die beiden Systeme liegt somit durch die Kombination mit CCSD(T) bei etwa fünf Wellenzahlen durch die Berechnung der harmonischen Frequenzen mit CCSD(T).

**(6) Eine weitere Anwendung:  $\text{CO}_2$ -haltige anionische Komplexe**<sup>H13, H14</sup>

Ein weiterer, unschätzbare Vorteil dieser Art der Behandlung von Schwingungsfrequenzen ist, dass Fermi-Resonanzen berechnet werden können, die experimentell zugänglich sind. Dies ist relevant für die intermolekularen Wechselwirkungen: In dem hier betrachteten Fall wurden die IR-Spektren von zahlreichen atomaren und molekularen anionischen Komplexen mit  $\text{CO}_2^-$  bestimmt, wobei die Kombinationsbanden zweier Frequenzen ( $\nu_3+2\nu_2$  und  $\nu_3+\nu_1$ ) miteinander eine Fermi-Resonanz eingehen. Diese Fermi-Resonanz erzeugt eine Aufspaltung, die wiederum durch die Eigenwerte der Resonanzmatrix der ungestörten Elemente repräsentiert wird. Die entsprechenden Komplexe und deren theoretisch berechneten Aufspaltungen  $\Delta = (\nu_3 + 2\nu_2) - (\nu_3 + \nu_1)$  sind in Abbildung 4.22 wiedergegeben.

Es wurden sowohl die Interaktion der Halogenidionen mit  $\text{CO}_2$  berechnet als auch die von  $\text{CO}_2$  mit Metallkationen von Kupfer, Silber und Gold. Davon wurden die IR-Spektren von Chlorid-, Bromid-, Iodid- und Goldanionen zusammen mit Kohlendioxid und einem Argonatom in einem Ionenstahl untersucht.<sup>386</sup> Leider war es nicht möglich, mittels der harmonischen Frequenzen die Obertöne korrekt zu bestimmen,<sup>387</sup> lediglich die anharmonischen Rechnungen lieferten Ergebnisse mit relativ geringen Abweichungen und sind in der Lage, das experimentelle Spektrum mit der gewünschten Genauigkeit wiederzugeben, wie in Tabelle 4.6 gezeigt.



**Abbildung 4.22: Die Aufspaltung  $\Delta$  der Fermi-Resonanz der ( $\nu_3+2\nu_2$  und  $\nu_3+\nu_1$ )-Kombinationsbande für verschiedene  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{CO}_2^-$ -Komplexe, mit B97-1/aug-pc-2 berechnet.**<sup>H13, unveröffentlicht</sup>

**Tabelle 4.6:** Die ( $\nu_3+2\nu_2$ ) und ( $\nu_3+\nu_1$ )-Kombinationsbanden in  $\text{cm}^{-1}$  für Halogenidionen als auch dem Goldanion zusammen mit  $\text{CO}_2$ . Die anderen, in Abbildung 4.22 dargestellten Molekülkomplexe waren leider experimentell nicht zugänglich.<sup>H13</sup>

Molekülkomplex	Experiment <sup>387,H12</sup>			Theorie (B97-1/aug-pc2)		
	$\nu_3+2\nu_2$	$\nu_3+\nu_1$	$\Delta$	$\nu_3+2\nu_2$	$\nu_3+\nu_1$	$\Delta$
$\text{Cl}^-\text{CO}_2$	3672	3601	71	3642	3569	73
$\text{Br}^-\text{CO}_2$	3686	3613	73	3675	3597	78
$\text{I}^-\text{CO}_2$	3690	3618	72	3688	3607	82
$\text{Au}^-\text{CO}_2$	3125	3023	102	3166	3091	75

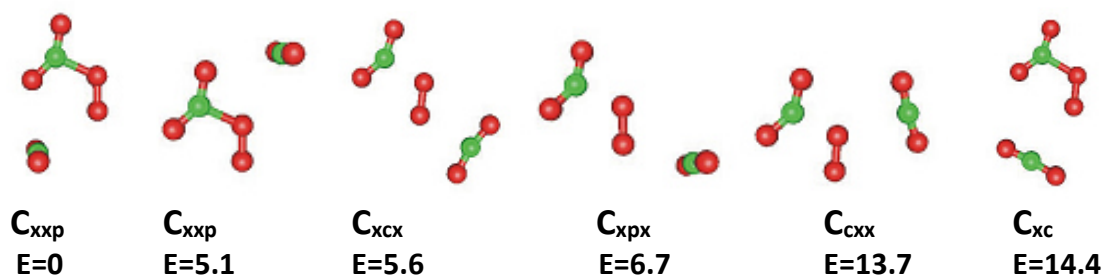
Der  $\text{Au}^-\text{CO}_2$  Goldanionenkomplex hat eine besondere praktische Bedeutung, da negativ geladene Goldatome auf Gold-Oberflächen Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid katalytisch oxidieren.<sup>388-391</sup> Für diesen Cluster gibt es zwei verschiedene Minima: Ein van-der-Waals-Minimum (B) bei einem Gold-Kohlenstoff-Abstand von 3.20 Å (B3LYP/TZVPP), wobei das  $\text{CO}_2$ -Molekül nahezu linear ist (mit einem OCO-Winkel von 170°), und ein stark gebundenes Minimum (A) bei 2.26 Å mit einem OCO-Winkel von 144°. Das Minimum (A) stellt sowohl in unseren DFT-Rechnungen mit B3LYP/TZVPP(C und O), MCDP(ECP)/aug-pVTZ (Au)<sup>392</sup> und B97-1/aug-pc-2(C und Au), MCDP(ECP)/aug-pVTZ(Au) als auch in den CCSD(T)-Rechnungen mit den aug-cc-pVQZ für C und O und dem MCDP(ECP)/aug-pVTZ-Basisatz für Au das globale Minimum dar. Die Energiedifferenz beträgt für PBE 7.8 kJ/mol, für B97-1 bzw. 8.6 kJ/mol, für B3LYP und für die CCSD(T)-Rechnungen 8.2 kJ/mol. Das steht im Gegensatz zu Rechnungen, die zuvor publiziert wurden.<sup>393</sup> In diesen wurde das van-der-Waals-Minimum (B) als die mit 1.2 kJ/mol stabilere Form beschrieben. Jedoch wurde hier lediglich ein sehr kleiner triple- $\zeta$ -Basisatz (6-311G\*) für C und O und ein noch kleinerer Basisatz von double- $\zeta$ -Qualität für Au mit einem 78-Elektronen ECP verwendet (zumeist werden lediglich 60 Elektronen eingefroren). Dies zeigt wieder (wie in Kapitel 4.1.2), dass kleine Basisätze ohne diffuse Funktionen für die Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen große Fehler verursachen, die Rechnungen unzuverlässig machen und nicht verwendet werden sollten.

**Tabelle 4.7:** Vibrationsmoden von  $\text{AuCO}_2^-$  für beide Isomere und für verschiedene Methoden (in  $\text{cm}^{-1}$ ). Streck. impliziert eine Streckschwingung, Wipp. eine Wippschwingung (siehe Abbildung 4.22-dort ist das globale Minimum A gezeigt).<sup>H13</sup>

Mode	Isomer A CCSD(T)+B97-1		Isomer A B97-1		Isomer B B97-1	
	Harmonisch	Anharm.	Harmonisch	Anharm.	Harmonisch	Anharm.
$\omega_1$ : $\text{CO}_2$ asymm. Streck.	1891	1842	1938	1896	2361	2284
$\omega_2$ : $\text{CO}_2$ symm. Streck.	1233	1193	1259	1201 <sup>a</sup>	1345	1312
$\omega_3$ : $\text{CO}_2$ aus der Ebene Scherschwingung	644	636	633	621	636	622
$\omega_4$ : $\text{CO}_2$ in der Ebene Scherschwingung	631	626	631	625	524	484
$\omega_5$ : $\text{CO}_2$ Wipp.	251	250	249	247	118	/ <sup>b</sup>
$\omega_6$ : Au-C Streck.	217	214	181	171	42	33

<sup>a</sup> Die Mode geht eine Fermi-Resonanz mit dem Oberton von Mode 3 ein. <sup>b</sup> Positive, anharmonische Korrektur, was darauf hinweist, dass die störungstheoretische Behandlung nicht genau genug ist.

Für Isomer A, bei dem die Bindungsenergie 36.7 (CCSD(T)) und 31.8 (B97-1) kJ/mol beträgt, ist die störungstheoretische Behandlung der Frequenzen adäquat, während für das van-der-Waals-Isomer B die CO<sub>2</sub>-Wippschwingung nicht mit der störungstheoretischen Methode beschrieben werden konnte. Dennoch gibt diese Methode (in Tabelle 4.7) für Isomer A das experimentelle Spektrum inklusive der Obertöne und sogar der Fermi-Resonanzen relativ genau und erfolgreich wieder, so dass Zuordnungen für diese möglich sind.



**Abbildung 4.23: Verschiedene Isomere von O<sub>2</sub><sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Die Abkürzungen stellen verschiedene Minima dar, die mit B3LYP/TZVPP berechnet wurden und deren Energieunterschied zum globalen C<sub>xxp</sub>-Minimum in kJ/mol dargestellt wird.<sup>H14</sup>**

### **(6) Mikrosolvate<sup>H14,H15</sup>**

Weitere, untersuchte Systeme sind im Folgenden Mikrosolvate: Zunächst wurde O<sub>2</sub><sup>-</sup> in CO<sub>2</sub> untersucht, um die Solvatisierung von O<sub>2</sub><sup>-</sup> in einem bzw. mehreren CO<sub>2</sub>-Molekülen zu prüfen. Die chemische Anwendung solcher Solvate besteht vor allem in superkritischem CO<sub>2</sub>, das oftmals als Lösungsmittel eingesetzt wird, wobei sich die Frage stellt, in welcher Weise kleine Anionen wie O<sub>2</sub><sup>-</sup> elektrostatisch solvatisieren können.

Deshalb wurden die Strukturen und harmonischen Spektren von O<sub>2</sub><sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>n=1,2</sub> erst mit B3LYP/TZVPP berechnet, dann die anharmonischen Spektren von O<sub>2</sub><sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>n=1,2</sub> mit B97-1/aug-pc-2 bzw. B97-1/aug-pc-1 und mit dem Experiment verglichen. Die Isomere von O<sub>2</sub><sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit B3LYP/TZVPP sind zusammen mit deren relativen Energien in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Cxpx-, Ccxx-, Cxxc-Isomere mit den höchsten Energien relativ zum globalen Minimum haben kein Minimum auf der B97-1/aug-pc-1-Energiehyperfläche. Diese stellten sich als ein Artefakt des TZVPP-Basissatzes ohne diffuse Funktionen dar. Für das Minimum bindet ein CO<sub>2</sub> stark an das π\*-Orbital des O<sub>2</sub><sup>-</sup>, wobei der Rest der CO<sub>2</sub>-Moleküle lediglich durch elektrostatische Wechselwirkungen gebunden ist. Das findet ebenso bei O<sub>2</sub><sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>n=3,4</sub> statt.

Die berechneten harmonischen und anharmonischen Frequenzen sind in Tabelle 4.8 gezeigt, wobei sich die Zuordnung der Obertöne als schwierig erwies, da O<sub>2</sub><sup>-</sup> mit CO<sub>2</sub> mit 79.1 kJ/mol weitaus stärker gebunden ist als Au<sup>-</sup> mit CO<sub>2</sub> und damit nur eine sehr schwache Fermi-Resonanz zwischen den (ν<sub>3</sub>+2ν<sub>2</sub> und ν<sub>3</sub>+ν<sub>1</sub>)-Obertönen zu finden ist.

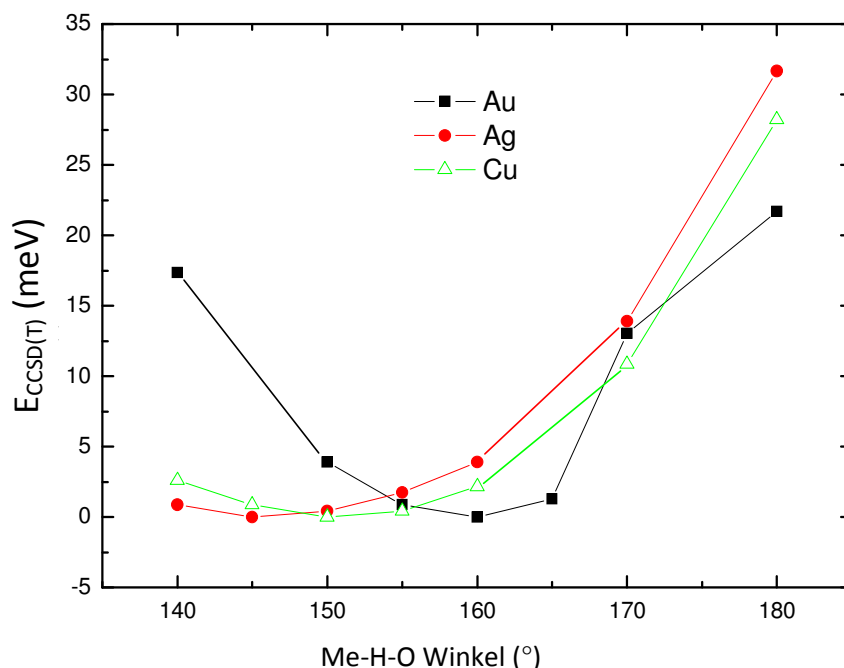
**Tabelle 4.8: Einige ausgewählte Moden von  $O_2^-(CO_2)_{n=1,2}$  in  $cm^{-1}$ .<sup>H14</sup>**

O <sub>2</sub> <sup>-</sup> CO <sub>2</sub> (Methode: B97-1/aug-pc-2)				
Mode	Notation	Harmon.	Anharm.	Expt.
ω <sub>1</sub> : CO <sub>2</sub> asymm. Streck.	v <sub>3</sub> <sup>*</sup>	1956	1925	1895
ω <sub>2</sub> : CO <sub>2</sub> asymm. Streck.	v <sub>1</sub> <sup>*</sup>	1294	1259 <sup>a</sup>	1257
ω <sub>3</sub> : O-O Streck.		1240	1219	
ω <sub>4</sub> : CO <sub>2</sub> aus der Ebene Scher.	v <sub>2a</sub> <sup>*</sup>	728	717	
ω <sub>5</sub> : CO <sub>2</sub> in der Ebene Scher.	v <sub>2b</sub> <sup>*</sup>	695	688 <sup>a</sup>	697
ω <sub>6</sub> : O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> Streck.		610	596 <sup>a</sup>	
ω <sub>7</sub> : O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> Streck.		345	329	
ω <sub>8</sub> : O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> Wipp.		265	253	
ω <sub>9</sub> : O <sub>2</sub> aus der Ebene Wipp.		112	/ <sup>b</sup>	
C <sub>xyp</sub> Isomer (Abbildung 4.23) von O <sub>2</sub> <sup>-</sup> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Methode: B97-1/aug-pc-1)				
ω <sub>1</sub> : p CO <sub>2</sub> asymm. Streck.	v <sub>3</sub>	2402	2354	
ω <sub>2</sub> : C CO <sub>2</sub> asymm. Streck.	v <sub>3</sub> <sup>*</sup>	1967	1938	
ω <sub>3</sub> : p CO <sub>2</sub> symmetrische Streck.	v <sub>1</sub>	1368	1382 <sup>a</sup>	
ω <sub>4</sub> : C CO <sub>2</sub> symmetrische Streck.	v <sub>1</sub> <sup>*</sup>	1303	1265	
ω <sub>5</sub> : O-O Streck.		1238	1209	
ω <sub>6</sub> : C CO <sub>2</sub> aus der Ebene Scher.	v <sub>2d</sub> <sup>*</sup>	727	710	
ω <sub>7</sub> : C CO <sub>2</sub> in der Ebene Scher.	v <sub>2b</sub> <sup>*</sup>	701	693 <sup>a</sup>	
ω <sub>8</sub> : p CO <sub>2</sub> Wipp.	v <sub>2d</sub>	657	652	
ω <sub>9</sub> : p CO <sub>2</sub> Wipp.	v <sub>2b</sub>	619	596	

<sup>a</sup> Die Mode geht eine Fermi-Resonanz ein. <sup>b</sup> Positive, anharmonische Korrektur, was darauf hinweist, dass die störungstheoretische Behandlung nicht genau genug ist.

Das zweite System, für das Mikrosolvate untersucht wurden, sind geladene Metallatome (Me<sup>-</sup>) mit H<sub>2</sub>O (Me=Cu, Ag, Au). Hier wurden die Geometrien mit B3LYP/TZVPP optimiert, um dann harmonische Vibrationsspektren mit CCSD(T)/aug-cc-pVQZ(H,O),MCDf(Cu,Ag,Au) und anharmonische Korrekturen mit B97-1/aug-pc-2,MCDf(Cu,Ag,Au) zu erhalten.

Das Metallatom ist an die Wasserstoffatome gebunden, und es ergeben sich somit zwei denkbare Strukturen: Entweder ein C<sub>2v</sub>-Minimum, bei dem das Metallatom gleichermaßen an beide Wasserstoffatome gebunden ist, oder ein C<sub>s</sub>-Minimum, bei dem das Metallatom nur mit einem Wasserstoffatom eine Bindung eingeht. Daher haben wir es mit einem Doppelminimumspotenzial mit einer niedrigen Barriere zu tun. Dies ist in Abbildung 4.24 (hier ist zu beachten, dass die Potenzialkurve wegen der Symmetrie bei 116 Grad gespiegelt wird) und Tabelle 4.9 gezeigt, wobei der Me-H-O Winkel in der C<sub>2v</sub>-Konfiguration 116 Grad beträgt. Zu diesem Zweck wurde einerseits die Potenzialfläche entlang des Me-H-O-Winkels berechnet und andererseits auch der C<sub>2v</sub>-Übergangszustand. Dort wurden zusätzlich, aufgrund der niedrigen Barriere, die Nullpunktschwingungsenergien hinzuaddiert, wobei die harmonischen B3LYP-Werte die Barriere erniedrigen und die anharmonischen CCSD(T)/B97-1-Werte die Barriere erhöhen.



**Abbildung 4.24:** Potenzialkurven CCSD(T)/pVQZ/MCDF für Me·H<sub>2</sub>O (Me=Au,Ag,Cu) in Abhängigkeit des Me-H-O-Winkels. Der Me-H-O Winkel von 116 Grad entspricht der C<sub>2v</sub>-Konfiguration, in der das Metallatom an beide Wasserstoffatome gebunden ist, was zu einem Doppelminimumpotenzial führt. Die Potenzialkurve ist somit bei 116 Grad gespiegelt (nicht eingezeichnet).<sup>H15</sup>

**Tabelle 4.9:** Energien und Geometrien von Me·H<sub>2</sub>O (M=Au,Ag,Cu).<sup>H15</sup>

Metall	Symm.	Relative Energie (kJ/mol) <sup>a</sup>		Bindungsenergie <sup>b</sup> (kJ/mol)	Me-H-O Winkel <sup>b</sup> [°]	H-O-H Winkel <sup>b</sup> [°]	Me-H Abstand (pm)
		B3LYP TZVPP	CCSD(T) pVQZ/MCDF				
Au	C <sub>s</sub>	0 (0)	0 (0)	52.0	160	100	245, 346
	C <sub>2v</sub>	2.8 (2.3)	2.9 (4.1)	49.1	116	97	285
Ag	C <sub>s</sub>	0 (0)	0 (0)	43.2	146	100	268, 342
	C <sub>2v</sub>	0.6 (0)	0.5 (1.5)	42.7	116	98	298
Cu	C <sub>s</sub>	0 (0)	0 (0)	47.2	151	100	241, 329
	C <sub>2v</sub>	0.7 (0.7)	1.0 (1.6)	46.2	116	98	274

<sup>a</sup> Die Werte in Klammern sind nullpunktsschwingungskorrigiert- die harmonischen Werte mit B3LYP/TZVPP und die anharmonischen mit CCSD(T) (harmonisch) und B97-1 (anharmonisch). <sup>b</sup> Berechnet mit CCSD(T).

Eine weitere experimentelle Komplikation tritt dadurch auf, dass Argonatome zu den Komplexen addiert werden mussten, um diese in der Ionenfalle zu fixieren. Diese binden an die Komplexe, was sich wiederum auf die OH-Streckschwingungen auswirkt. Dennoch sind die anharmonischen Frequenzen des Goldanion-Wasser-Komplexes im Vergleich zum Experiment relativ gut beschrieben - im Gegensatz zu Silber und Kupfer. Hier liegen jedoch die Schwingungsfrequenzen jeweils zwischen

den Frequenzen des  $C_s$ -Minimums und dem  $C_{2v}$ -Übergangszustand (Tabelle 4.9), was darauf schließen lässt, dass in diesem Fall Berechnungen notwendig sind, die die gesamte Potenzialfläche und nicht nur die anharmonischen Störungen berücksichtigen.

**Tabelle 4.10: Schwingungsfrequenzen für  $Me \cdot H_2O$  ( $M=Au, Ag, Cu$ ). Die beiden untersuchten Schwingungsfrequenzen sind die OH-Streckschwingungen von  $H_2O$ .<sup>H15</sup>**

Metall	Experimentelle Frequenzen			Symmetrie	Theoretische berechnete Frequenzen	
	Experiment OH Streck. ( $cm^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Rotshift pro Ar Atom ( $cm^{-1}$ )	Extrapolierte Frequenzen für Komplex ( $cm^{-1}$ )		harmonisch <sup>b</sup>	anharmonisch <sup>c</sup>
					( $cm^{-1}$ )	( $cm^{-1}$ )
Au	3144, 3671	19, / <sup>d</sup>	3182, / <sup>d</sup>	$C_s$	3241, 3659	3199 <sup>e</sup> , 3681
				$C_{2v}$	3561, 3594	3552 <sup>e</sup> , 3549
Ag	3366, 3575	33, 7	3432, 3589	$C_s$	3358, 3624	3253 <sup>e</sup> , 3647
				$C_{2v}$	3560, 3597	3544 <sup>e</sup> , 3556
Cu	3271, 3520	22, 12	3315, 3544	$C_s$	3285, 3616	3146 <sup>e</sup> , 3661
				$C_{2v}$	3517, 3552	3525 <sup>e</sup> , 3530

<sup>a</sup> Gemessen für  $Me \cdot H_2OAr_2$ . <sup>b</sup> Berechnet mit B3LYP/TZVPP, wobei die Frequenzen skaliert wurden. <sup>c</sup> Anharmonische CCSD(T)/B97-1-Frequenzen. <sup>d</sup> Nicht gemessen. <sup>e</sup> Die Mode geht eine Fermi-Resonanz ein.

Es bleibt festzuhalten, dass die Berechnungen anharmonischer Frequenzen auch für Moleküle mit relativ starken intermolekularen Wechselwirkungen sehr gute Ergebnisse erzielen (siehe Tabelle 4.10), insbesondere, da auch Fermi-Resonanzen und Obertöne gut berechnet werden können. Hier hat sich im Speziellen die Kombination von CCSD(T)-Frequenzen mit DFT-Anharmonizitäten als sehr genaue Methode herausgestellt, die sehr gute Übereinstimmungen mit dem Experiment erzielt.

#### 4.1.3 Van-der-Waals gebundene Komplexe<sup>H5</sup>

Ein Hauptaugenmerk der intermolekularen Wechselwirkungen liegt häufig auf sehr schwach, van-der-Waals gebundenen Komplexen. Bislang wurden vor allem die stärkeren, wasserstoffverbrückten Systeme betrachtet.

Die durchgeführten Berechnungen an van-der-Waals gebundenen Komplexen beschränkten sich bislang auf Systeme, die für eine Parametrisierung von semiempirischen Kraftfeldern notwendig waren, wie in Kapitel 3.1.4, also auf He-HCl, He-Cl, He-H<sub>2</sub>O und He-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. In Tabelle 4.11 vergleichen wir CCSD(T) mit DFT(PBE0-AC)-SAPT, mit MP2 und DFT-D in Tabelle 4.12.

Für He-Cl ist eine perfekte Übereinstimmung zwischen DFT-SAPT und CCSD(T) zu beobachten, wobei schon die aV(D,T)Z-Extrapolation für DFT-SAPT zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Ähnliches gilt für He-HCl und He-ClH, wobei jedoch das He-HCl-Minimum weniger vom Basissatz abhängig ist als He-ClH. Für He-H<sub>2</sub>O und He-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> stimmen die CCSD(T)-Werte weniger gut mit DFT-SAPT überein, da die Interaktionsenergie wie bei He-H<sub>2</sub>O (5%) für He-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (8%) etwas unterschätzt wird. Dennoch sind die Fehler, vor allem, wenn lediglich eine aV(D,T)Z Extrapolation für DFT-SAPT verwendet wird, relativ klein und für den geringen Aufwand (DFT-SAPT skaliert mit  $n^5$ , CCSD(T)  $n^7$ , siehe Tabelle 2.2) annehmbar. Zum Vergleich: Ein aug-cc-pVTZ Basissatz für eine aV(D,T)Z Extrapolation hat 25 und der aug-cc-pV5Z Basissatz für eine aV(Q,5)Z-Extrapolation 105 Basisfunktionen ( $105^7 / 25^5 = 14 \times 10^6$ ) für He-Cl.

**Tabelle 4.11: Interaktionsenergien  $E_{\text{int}}$  (in kJ/mol) und Helium-Massenschwerpunkt des Moleküls Abstände  $R_e$  [in pm] von CCSD(T) und DFT-SAPT für verschiedene Basissätze sowie für He-HCl, He-Cl, He-H<sub>2</sub>O und He-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Für He-H<sub>2</sub>O und He-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> wurde der Winkel des Massenschwerpunktes, des Heliumatoms und der Symmetrieachse auf 90° gesetzt, so dass eine planare Geometrie entsteht, auf der das Heliumatom sich auf der Seite des Sauerstoffatoms befindet. Die intramolekularen HCl-H<sub>2</sub>O- und H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Abstände wurden konstant gehalten.<sup>h5</sup>**

Methode	Basissatz	He-Cl <sup>-</sup>		He-HCl		He-ClH		He-H <sub>2</sub> O		He-H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		
		$E_{\text{int}}$	$R_e$	$E_{\text{int}}$	$R_e$	$E_{\text{int}}$	$R_e$	$E_{\text{int}}$	$R_e$	$E_{\text{int}}$	$R_e$	
CCSD(T)	aVTZ	0.415	410	0.331	385	0.315	344	0.347	328	3.731	277	
	aVQZ	0.473	402	0.362	380	0.352	338	0.381	324	3.878	276	
	aV5Z	0.496	400	0.373	380	0.370	336	0.391	323	3.901	276	
	aV6Z	0.509	398									
	aV(TQ)Z	0.512	397	0.381	379	0.381	333	0.402	321	3.957	276	
	aV(Q5)Z	0.522	397	0.381	379	0.386	333	0.399	322	3.922	276	
	aV(56)Z	0.528	396									
DFT-SAPT	aVDZ	0.347	425	0.284	395	0.228	4.07	0.257	339	2.922	287	
	aVTZ	0.444	404	0.336	382	0.315	343	0.328	329	3.434	280	
	aVQZ	0.494	400	0.362	379	0.357	337	0.360	325	3.544	279	
	aV(DT)Z	0.483	399	0.378	378	0.360	338	0.369	324	3.615	278	
	aV(TQ)Z	0.528	396	0.381	378	0.391	331	0.380	323	3.592	278	
Literatur		0.290 <sup>a</sup>	405	0.373 <sup>c</sup>	383	0.392 <sup>c</sup>	335	0.417 <sup>f</sup>	313			
		0.471 <sup>b</sup>	402	0.360 <sup>d</sup>	383	0.353 <sup>d</sup>	338	0.416 <sup>g</sup>	312			
				0.368 <sup>e</sup>	385	0.392 <sup>e</sup>	335					

<sup>a</sup> Referenz <sup>394</sup>. <sup>b</sup> Referenz <sup>395</sup>. <sup>c</sup> Referenz <sup>396</sup>. <sup>d</sup> Referenz <sup>397</sup>. <sup>e</sup> Referenz <sup>398</sup>. <sup>f</sup> Referenz <sup>399</sup>. <sup>g</sup> Referenz <sup>400</sup>.

Für DFT, SCS-MP2 und MP2 in Tabelle 4.12 ergibt sich ein interessantes Bild: MP2 ergibt genauso wie SCS-MP2 relativ geringe Fehler für die geladenen Spezies im Vergleich zu CCSD(T). Bei He-H<sub>2</sub>O, He-Cl<sup>-</sup> und He-H<sub>2</sub>O ist die Abweichung von MP2 und für He-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> die Abweichung von SCS-MP2 sehr gering. Für die Wechselwirkung von He mit HCl jedoch ergeben sowohl MP2 als auch SCS-MP2 sehr große Abweichungen, vor allem im Hinblick darauf, dass beide Konfigurationen für DFT-SAPT und CCSD(T) nahezu isoenergetisch sind und sogar He-ClH eine niedrigere Energie liefert. Für MP2 und SCS-MP2 hat He-HCl eine nahezu doppelt so hohe Stabilisierungsenergie. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das Dipolmoment von HCl, welches dann das He Atom polarisiert, mit MP2 überschätzt wird. Die Abstände korrelieren im Allgemeinen mit den Bindungsenergien und zeigen auch größtenteils wieder, dass MP2 und SCS-MP2 die Interaktionsenergien überschätzen.

DFT-D3 hingegen besitzt Probleme, die Wechselwirkungsenergien gut zu beschreiben. So bindet BP86+D3, das die Wasserstoffbrücken noch überschätzt hat, bis auf He-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> kein weiteres der untersuchten Moleküle. BMK+D3, eines der besten Funktionale für die Wasserstoffbrücken, unterbindet alle Systeme, wenn auch nicht so stark wie BP86+D3. BLYP+D3 wiederum bindet He-Cl<sup>-</sup> und He-ClH nicht. PBE+D3 jedoch überschätzt alle Wechselwirkungsenergien um etwa einen Faktor von zwei bis drei. Etwas besser fallen die Hybridfunktionale aus, die jedoch beispielsweise die Interaktionsenergie von He-H<sub>2</sub>O mit Ausnahme von B3LYP um einen Faktor von drei überschätzen.



**Tabelle 4.12: Interaktionsenergien (in kJ/mol) und Abstände [in pm] von CCSD(T) im Vergleich zu MP2 und DFT-D3 für He-HCl, He-Cl<sup>-</sup>, He-H<sub>2</sub>O und He-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (bei optimierten Geometrien).<sup>H5,unveröffentlicht</sup>**

Methode	Basissatz	He-Cl <sup>-</sup>		He-HCl		He-ClH		He-H <sub>2</sub> O		He-H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	
		E <sub>int</sub>	R <sub>e</sub>	E <sub>int</sub>	R <sub>e</sub>	E <sub>int</sub>	R <sub>e</sub>	E <sub>int</sub>	R <sub>e</sub>	E <sub>int</sub>	R <sub>e</sub>
CCSD(T)	aV(Q,5)Z	0.522	397	0.381	379	0.386	333	0.399	322	3.922	276
MP2	aV(Q,5)Z	0.600	389	1.508	337	0.846	322	0.337	318	4.50	276
SCS-MP2 <sup>a</sup>	aV(Q,5)Z	0.663		1.075		0.663		0.215		3.843	
BP86+D3	aug-pc3	0.027	543	0.015	561	0.000	605	0.027	584	4.683	271
PBE+D3	TZVPP	1.386	352	1.670	357	0.954	317	1.384	303	8.581	267
	QZVPP	1.225	370	1.006	365	0.663	323	0.739	307	7.329	267
	aug-pc1	1.171	380	0.422	364	-0.19	323	0.393	301	7.645	268
	aug-pc2	1.128	370	1.129	361	0.634	321	0.782	304	7.397	267
	aug-pc3	1.088	372	0.984	365	0.642	323	0.737	306	7.255	267
	aug-pc4	1.257	372	0.986	365	0.646	323	0.750	306	7.267	267
TPSS+D3	aug-pc3	0.718	383	1.092	373	0.801	331	1.112	313	5.854	273
BLYP+D3	aug-pc3	0.041	470	0.575	361	0.053	458	0.610	302	6.305	270
B3LYP+D3	aug-pc3	0.254	408	0.602	361	0.181	460	0.661	303	6.067	270
PBE0+D3	aug-pc3	0.911	376	0.960	367	0.677	453	0.990	309	6.105	270
TPSSH+D3	aug-pc3	0.709	384	0.966	375	0.697	461	0.990	313	5.471	274
BHLYP+D3	aug-pc3	0.444	384	0.843	354	0.497	433	0.967	294	6.233	268
BMK+D3	aug-pc3	0.215	541	0.516	406	0.061	474	0.056	463	2.737	270

<sup>a</sup> Die Berechnung wurde auf der MP2-Struktur durchgeführt.

#### 4.1.4 Biomoleküle: Die Wechselwirkung von Flavonoiden mit Aminosäuren<sup>H19</sup>

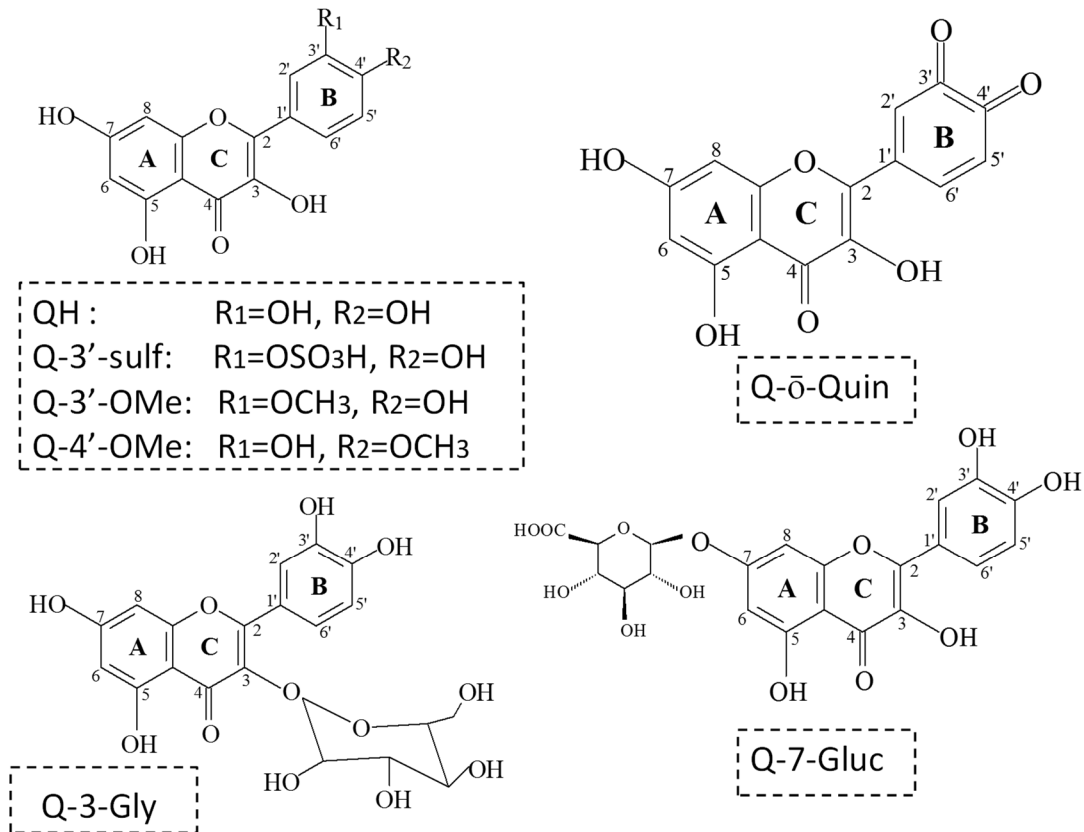
Wasserstoffbrücken bzw. intermolekulare Wechselwirkungen im Allgemeinen spielen vor allem in biologischen Systemen eine essenzielle Rolle. Hier bestimmen diese Interaktionen die biologische Wirksamkeit in Enzymen, die Faltung von Proteinen und vieles mehr. Dabei stellt sich oftmals die Frage, wie Enzyme in den Proteintaschen mit den einzelnen Substraten interagieren, und welche Mechanismen dazu beitragen, um diese zu binden und dann wieder freizusetzen.

Im Folgenden wird als komplexeres Anwendungsbeispiel der bisherigen Methoden die Wechselwirkung von Flavonoiden mit einer Proteinumgebung studiert.

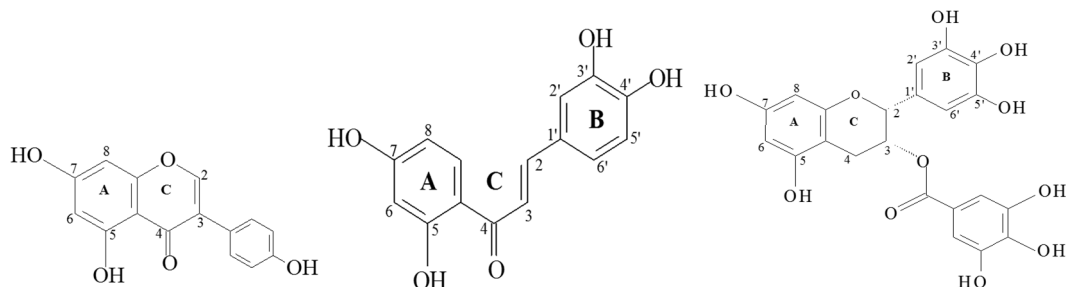
Die hier untersuchten Flavonoide (die zu der Klasse der Polyphenole gehören) besitzen eine hohe biochemische Aktivität: Sie sind in vielen pflanzlich Lebensmitteln und Getränken zu finden (so vor allem in Früchten, Gemüse, Kakao, Wein und Tee)<sup>401,402</sup> und gehören zu deren wichtigsten Wirkstoffen.<sup>403,404</sup> Insgesamt gibt es über 9000 verschiedene Polyphenole.<sup>405</sup> Flavonoide werden für das „Französische Paradoxon“ verantwortlich gemacht, das die relativ geringe cardiovaskulare Mortalitätsrate im mediterranen Raum mit den im Rotwein enthaltenen Flavonoiden erklärt.<sup>406</sup> Flavonoide sind vor allem starke Antioxidanz-Reagenzien und sind als solche in der Lage, Enzyme zu hemmen.<sup>407</sup> In Pflanzen existieren Flavonoide größtenteils als Glucoside, was bedeutet, dass diese erst hydrolysiert werden müssen, um *in vivo* biologisch aktiv zu sein.<sup>408</sup> Dies bedeutet, dass Aglycone, also unsubstituierte Flavonoide, bessere Inhibitoren als deren Glycoside sind.<sup>409,410</sup> Daraus sind zwei Schlussfolgerungen zu ziehen: 1) Aglycone sollten stärker in Proteintaschen gebunden sein als deren

Metabolite. 2) Metabolite, im Speziellen Glycoside, sollten wiederum in Transportproteinen stärker binden als Aglycone.

Obwohl die genaue Analyse dieser Beobachtungen das Thema dieser Arbeit sprengen würde, werden wir versuchen, die Interaktionen von Proteintaschen mit den Flavonoiden auf die Ebene der Aminosäuren herunterzubrechen und daraus Schlussfolgerungen zu ziehen.



**Abbildung 4.25: Strukturformeln der untersuchten Strukturen von Quercetin und dessen Metaboliten: Quercetin-Aglycon (QH), Quercetin 3'-O-sulfat (Q-3'-sulf), Quercetin 3'-O-methyl (Q-3'-OMe), Quercetin 4'-O-methyl (Q-4'-OMe), Quercetin O-quinon (Q-δ-Quin), Quercetin-7-O-β-D-Glucuronid (Q-7-Gluc) und Quercetin-3-O-β-D-Glucosid (Q-3-Gly).<sup>H19</sup>**

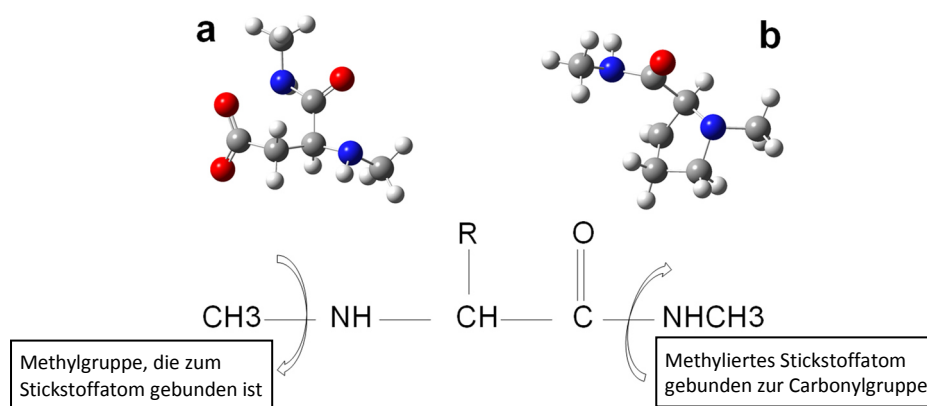


**Abbildung 4.26: Strukturformeln von Genistein (links), Chalcon (Quercetin Derivat) (Mitte), Epigallocatechin Gallat (EGCG) (rechts).<sup>H19</sup>**

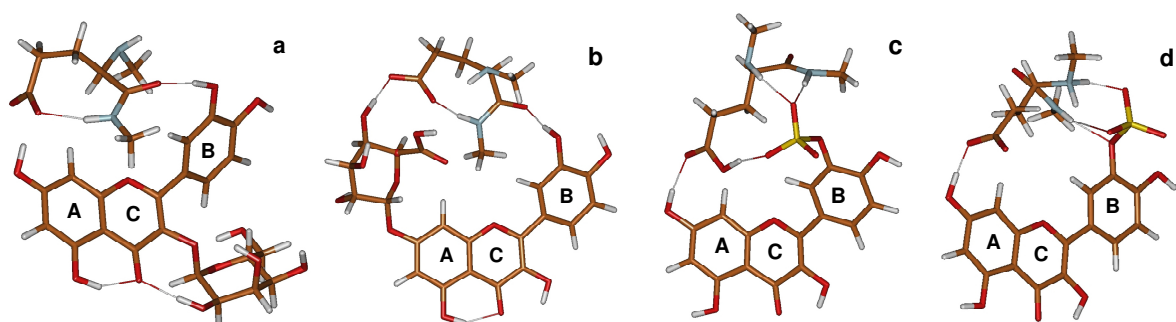
Zu diesem Zweck wurden sowohl das Quercetin-Aglycon (QH) als auch sechs verschiedene Metabolite (Abbildung 4.25) untersucht, wobei die Positionen 3, 3', 4' und 7 glucuronidiert werden können<sup>411</sup> und vor allem die Glucuronidierung der 3- und 7-Positionen die Hemmung der

Xanthinoxidase und -lipogenase reduziert.<sup>412</sup> Zusätzlich zu den Quercetin-Metaboliten wurden die Interaktionen mit Chalcon, Genistein und Epigallocatechin Gallat (EGCG) untersucht (Abbildung 4.26).

Die Wahl des Modells für die Aminosäuren ist weitaus schwieriger und deshalb wäre es vorzuziehen, die Interaktionen mit den einzelnen Aminosäuren separat zu betrachten, um daraus Schlussfolgerungen zu ziehen. Wenn wir sowohl die Proteintasche (dies durch QM/MM-Verfahren, indem wir das Proteinerückgrat berücksichtigen) als auch beispielsweise Solvensmoleküle betrachten (auch hier durch QM/MM-Verfahren), dann verschleiern wir die Betrachtung der reinen Flavonoid-Aminosäurewechselwirkung. Dies macht das Modell zwar realistischer, aber dafür spezieller und nicht mehr generell anwendbar. Zusätzlich können so das Proteinerückgrat oder auch die anderen Solvensmoleküle (die in tiefen Proteintaschen ohnehin kaum vorkommen) in Konkurrenz mit dem Flavonoid bzw. den durch QM betrachteten Aminosäuren treten, so dass wir lediglich die Interaktion von diesem Solvensmolekül mit einer Aminosäure berechnen, was nicht das Ziel ist. Als weiteres können die hier durchgeführten Berechnungen für die Anpassung approximativerer Methoden wie DFT-D oder semiempirischer Kraftfelder dienen.



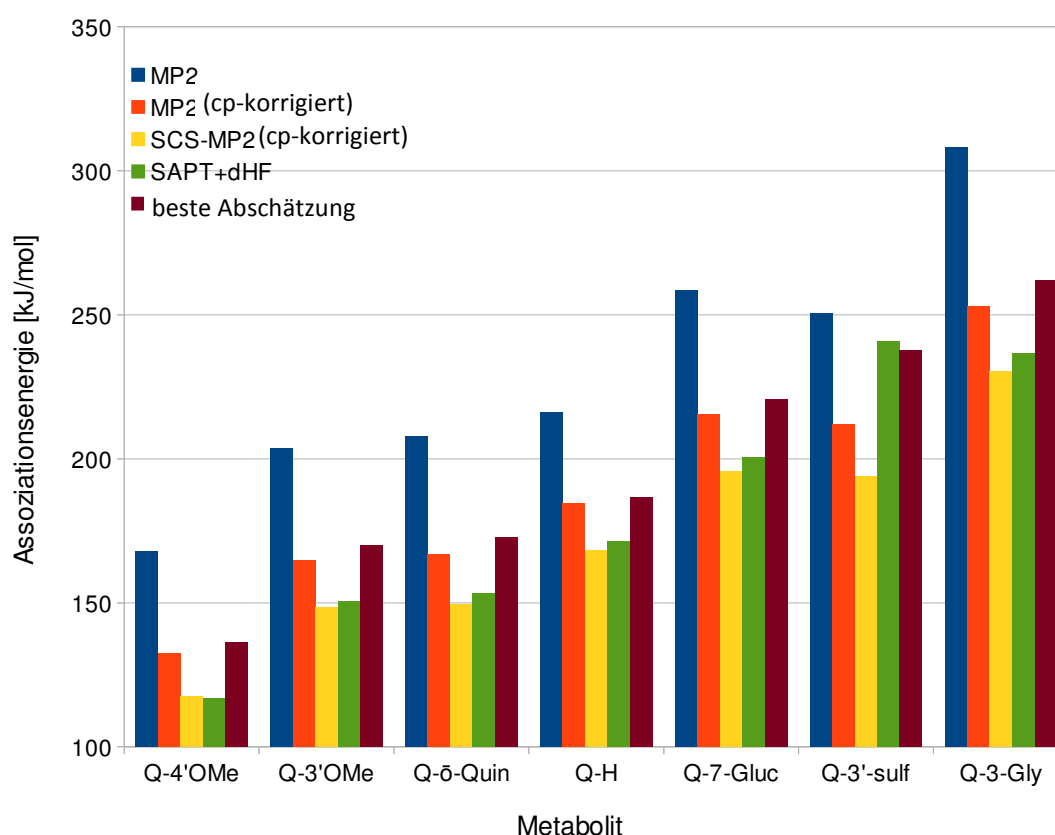
**Abbildung 4.27:** Das benutzte Aminosäuremodell für a) Asparaginsäure und b) Prolin. Die Sauerstoffatome sind in rot, Stickstoffatome in blau, Kohlenstoff in grau und Wasserstoff in weiß dargestellt.<sup>H19</sup>



**Abbildung 4.28:** Die mit MP2/aug'-cc-pVDZ optimierten Glutaminsäuren: a) Quercetin Glucosid, b) Quercetin Glucuronid, c) Quercetin Sulfat, d) Quercetin Sulfat Zwitterion-Dimere. Eine Wechselwirkung mit dem Rückgrat findet trotz der relativ großen Flavonoide so gut wie nicht statt.<sup>H19</sup>

Die Enden aller natürlichen Aminosäuren wurden, wie in Abbildung 4.27 dargestellt, methyliert, so dass nur eine geringe Interaktion mit dem Proteinrückgrat wie in Abbildung 4.28 gezeigt, zu erwarten ist. Das bedeutet, dass die Aminosäure-Flavonoid-Wechselwirkung einzeln betrachtet und analysiert werden kann. Somit bestehen die zu berechnenden Systeme aus Dimeren der 20 natürlichen Aminosäuren mit den verschiedenen Flavonoid-Metaboliten.

Da hier vor allem Wasserstoffbrücken vorliegen, die durch DFT-D(2,3) inadäquat beschrieben werden (siehe Kapitel 4.1.1), haben wir MP2, SCS-MP2 und DFT-SAPT verwendet und verglichen. Die Geometrien wurden zuerst mit MMH-1 (siehe Kapitel 3.2.1) bzw. AM1 ermittelt und voroptimiert und dann mit MP2/aug'-cc-pVDZ voll optimiert. Auf diesen Strukturen wurde dann sowohl eine Counterpoise-Korrektur vorgenommen als auch die MP2, SCS-MP2 und DFT-SAPT cp-korrigierten Interaktionsenergien berechnet, wobei beim aug'-cc-pVDZ-Basissatz die diffusen Funktionen auf den Kohlenstoffatomen zusätzlich weggelassen wurden.



**Abbildung 4.29: Interaktionsenergien der untersuchten Quercetin-Metaboliten mit der negativ geladenen Glutaminsäure (Glu<sup>-</sup>).**<sup>H19</sup>

Da wir, wie erwartet, einen durch den double- $\zeta$ -Basissatz relativ großen BSSE erhalten, schätzen wir, dass die MP2-Energie zwischen beiden Werten, also zwischen dem cp-unkorrigierten und dem cp-korrigierten Wert liegt (siehe Kapitel 4.1.1). Zusätzlich nehmen wir an, dass DFT-SAPT und SCS-MP2 eine höhere Genauigkeit als MP2 besitzen<sup>413</sup> und nehmen deren Mittel als besten cp-korrigierten Wert an:

$$\Delta E_{\text{beste Abschätzung}} = \frac{\Delta E_{\text{SCS-MP2}} + \Delta E_{\text{DFT-SAPT}}}{2} \left( 1 + \frac{\Delta E_{\text{MP2}} - \Delta E_{\text{MP2, cp}}}{\Delta E_{\text{MP2, cp}}} \right) \quad (138)$$

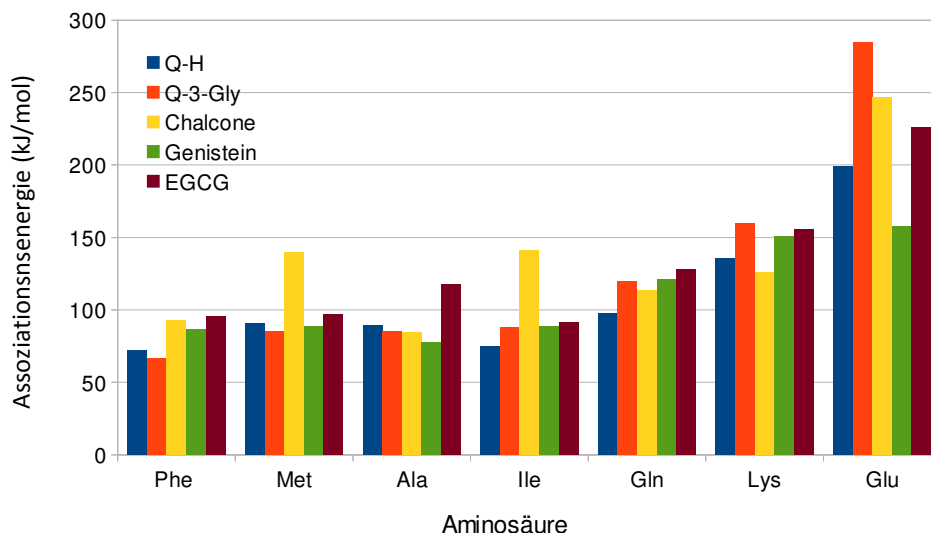


Abbildung 4.30: Interaktionsenergien von einigen Flavonoiden mit verschiedenen Aminosäuren.<sup>H19</sup>

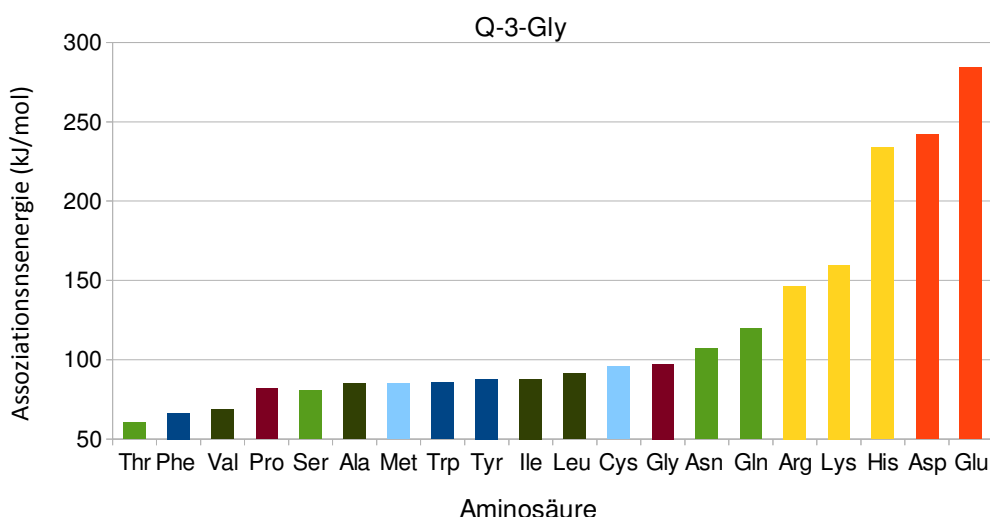


Abbildung 4.31: Interaktionsenergien von Quercetin-3-Glucose mit den 20 natürlichen Aminosäuren, wobei diese farblich unterteilt sind: dunkelgrün für aliphatische Aminosäuren mit hydrophoben Seitenketten (Ala, Val, Ile, Leu); grün für hydrophile Aminosäuren mit ungeladenen Seitenketten (Asn, Gln, Ser, Thr); gelb für hydrophile Aminosäuren mit positiv geladenen Seitenketten (Arg, Lys, His); rot für hydrophile Aminosäuren mit negativ geladenen Seitenketten (Asp, Glu); dunkelblau für hydrophobe, aromatische Aminosäuren (Phe, Trp, Tyr); hellblau für Aminosäuren mit Seitenketten, die Schwefel enthalten (Met, Cys); lila für Aminosäuren, die keiner der obigen Gruppen angehören (Pro, Gly).<sup>H19</sup>

Diese beste Abschätzung ist zusammen mit den verschiedenen Methoden in Abbildung 4.29 für die Wechselwirkung von Glu<sup>-</sup> mit den verschiedenen Flavonoiden dargestellt, und wird im Folgenden (Abbildungen 4.30-4.31) verwendet. Im Allgemeinen sind die SCS-MP2-Werte sehr nahe an den DFT-SAPT-Werten (mit Ausnahme des Sulfonids), was darauf hindeutet, dass sehr wahrscheinlich auch CCSD(T) eine ähnliche Interaktionsenergie aufweist. Die Wechselwirkungsenergien zwischen Glutaminsäure und dem Glucosid, dem Sulfonid und dem Glucuronid sind am stärksten, da diese die größten Moleküle sind, welche die meisten Wasserstoffbrücken ausbilden können. Das Glucosid (Q-

3-Gly) verdreht dadurch, dass es die Zucker-Gruppe an der 3-Position hat (siehe Abbildung 4.25), den B-Ring im Vergleich zu den anderen Metaboliten (siehe Abbildung 4.27 a) im Vergleich zu beispielsweise b)). Das wiederum macht die Interaktion mit dem B-Ring wahrscheinlicher und stabilisiert die Wechselwirkung. Wenn eine Zucker-Gruppe hingegen an der 7-Position ist, interagiert sie direkt mit der Glutaminsäure. Eine Methylierung verringert die Interaktionsenergie des Flavonoids mit den Aminosäuren, und das Aglycon nimmt eine mittlere Position ein.

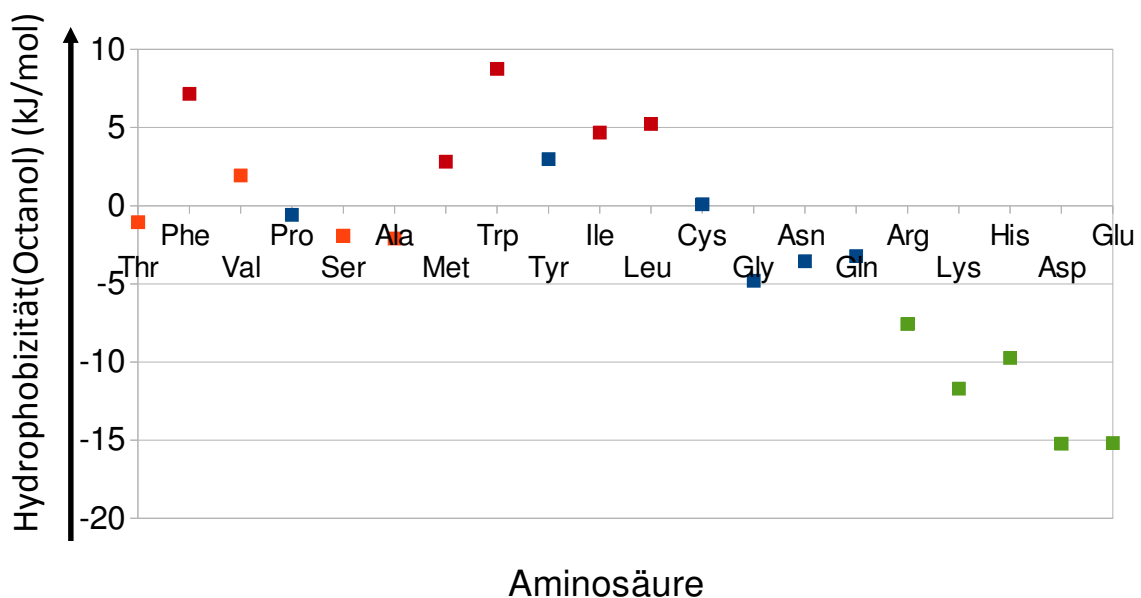
Wenn wir die Wechselwirkungen verschiedener Aminosäuren mit dem Aglycon (Q-H), dem Glucosid (Q-3-Gly), EGCG, Chalcon und Genistein in Abbildung 4.30 betrachten, fällt auf, dass für relativ schwach gebundene Aminosäuren (Phe, Met, Ala) das Aglycon eine höhere Wechselwirkungsenergie besitzt als vor allem das Glucosid. Für die geladenen Spezies hingegen, hervorzuheben ist Glutaminsäure, ist die Wechselwirkungsenergie des Glucosids größer. Die anderen drei Flavonoide zeigen, dass diese sehr unterschiedliche Affinitäten zu den einzelnen Aminosäuren besitzen können: Chalcon zeigt eine sehr hohe Interaktionsenergie mit Met und Ile, EGCG mit Ala, während Genistein z.B. eine sehr geringe Interaktionsenergie mit Glu besitzt.

**Tabelle 4.13: Die Häufigkeit der Aminosäuren in Flavonoid-Enzymproteintaschen (dritte Spalte) im Vergleich zu der generellen Häufigkeit der Aminosäuren in der Proteindatenbank PDB (vierte Spalte) in Prozent. Die in grüner Schrift markierten Aminosäuren sind die geladenen Aminosäuren, die rot markierten sind die Aminosäuren, die relativ häufig in den Flavonoid-Enzymen vorkommen, und die blau markierten sind jene Aminosäuren, die relativ selten vorliegen. Der jeweilige Farbhintergrund entspricht der Farbgebung aus Abbildung 4.31. <sup>H19</sup>**

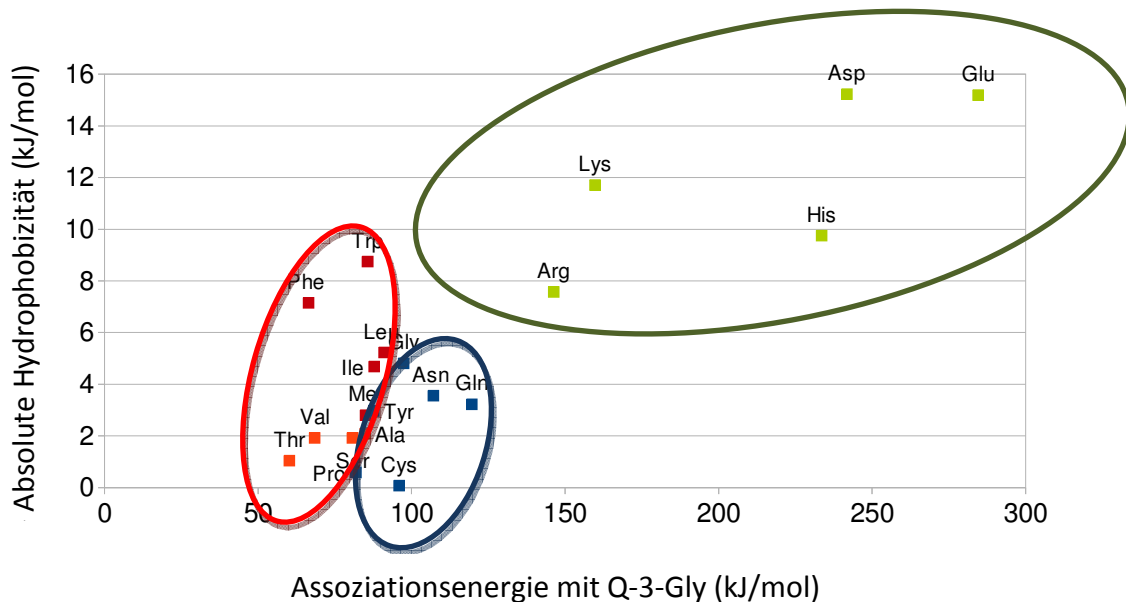
Aminosäure	Spezifikation	Enzyme-Flavonoide	Stat-PDB, 2011
Arg	positiv geladen	2.5	5.5
Lys	positiv geladen	5.2	5.8
Asn	hydrophil	1.3	4.1
His	positiv geladen	5.6	2.3
Asp	negativ geladen	3.5	5.5
Gln	hydrophil	2.6	3.9
Ser	hydrophil	5.6	6.5
Glu	negativ geladen	4.9	6.7
Thr	hydrophil	4.7	5.3
Tyr	aromatisch, hydrophob	1.8	2.9
Cys	Schwefelhaltig	2.8	1.4
Pro	nicht weiter definiert	1.7	4.6
Gly	nicht weiter definiert	2.0	7.1
Ala	aliphatisch, hydrophob	6.5	8.3
Met	Schwefelhaltig	8.2	2.4
Val	aliphatisch, hydrophob	4.3	6.9
Trp	aromatisch, hydrophob	1.7	1.1
Phe	aromatisch, hydrophob	8.8	3.8
Ile	aliphatisch, hydrophob	5.8	5.6
Leu	aliphatisch, hydrophob	19.6	9.6

Die Interaktionsenergien von Q-3-Gly mit allen natürlichen Aminosäuren sind in Abbildung 4.31 dargestellt. Die Gruppierung lässt leider nicht auf die Reihenfolge der Bindungsstärken schließen, mit Ausnahme der geladenen Aminosäuren. Etwas aufschlussreicher ist jedoch der Vergleich der Häufigkeit der Aminosäuren in den Flavonoid-Enzymen im Vergleich zur generellen Häufigkeit in der Proteindatenbank in Tabelle 4.13. In Referenz [414] wurde empirisch festgestellt, dass vor allem die Aminosäuren mit einer hohen MMH-Entropie (siehe Abschnitt 3.2.1) häufig auftreten. Da die MMH-Entropie jedoch mit maximal 20 J/(mol K) (dies entspricht bei Raumtemperatur maximal 6 kJ/mol) im Vergleich zu der Bindungsenthalpie in Abbildung 4.31 relativ gering ist und lediglich eine Energie-Boltzmann-Verteilung der unterschiedlichen Orientierungen wiedergibt (ohne beispielsweise Vibrations- oder Rotationsfreiheitsgrade zu berücksichtigen), ist es unwahrscheinlich, dass dies der Grund für die relative Häufigkeit dieser Aminosäuren ist.

Da jedoch die Interaktionsenergie oftmals mit der Orientierungsentropie, die durch lokale Minima bestimmt ist, negativ korreliert, liegt die Häufigkeit der Aminosäuren möglicherweise an der geringen Interaktionsenergie. In anderen Worten: Es besitzen vor allem Moleküle mit geringen Wechselwirkungsenergien mit den Flavonoiden eine hohe Wahrscheinlichkeit, ein energetisch günstiges, lokales Minimum zu erhalten. Wie kann nun herausgefunden werden, dass die rote Gruppe der in Tabelle 4.13 häufig auftretenden Aminosäuren relativ schwach gebunden ist? Aufschluss darüber geben sogenannte Hydrophobizitäts-Indizes.<sup>415-417</sup> Diese beschreiben die relative Stärke der Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren und Wasser bzw. Oktanol (Abbildung 4.32), wobei - wie in unserem Fall - die Interaktionen mit dem Rückgrat vernachlässigt wurden.



**Abbildung 4.32:** Experimentell bestimmter Hydrophobizitätsindex in Oktanol/Wasser, der die Stärke der Interaktion der Aminosäuren mit Oktanol bzw. Wasser wiedergibt.<sup>415</sup> In grün sind die geladenen Aminosäuren markiert und die jeweils häufig bzw. selten in den Enzymen gefundenen Aminosäuren in rot bzw. blau.<sup>H19</sup>



**Abbildung 4.33: Interaktionsenergien und somit Gibbs-Enthalpien (der Entropieanteil ist hier sehr gering) der Flavonoide, aufgetragen gegen den Absolutwert des Hydrophobizitätsindex in Oktanol/Wasser, der die Stärke der Interaktion der Aminosäuren mit Oktanol (bzw. Wasser) wiedergibt. In grün sind die geladenen Aminosäuren markiert und die jeweils häufig bzw. selten in den Enzymen gefundenen Aminosäuren in rot bzw. blau.<sup>H19</sup>**

Eine Auftragung der Beträge der Hydrophobizitäten in Oktanol/Wasser gegen die Assoziationsenergie lässt die Schlussfolgerung zu, dass die häufig auftretenden Aminosäuren mit den Flavonoiden relativ zu Wasser bzw. Oktanol schwach gebunden sind (siehe Abbildung 4.32 und 4.33); die nur selten auftretenden Aminosäuren sind relativ stark gebunden. In den Proteintaschen waren zusätzlich immer bis zu eine bzw. zwei geladene Aminosäuren, die das Flavonoid festhalten. Daher sind diese Aminosäuren mit ihrer relativ hohen Interaktionsenergie, speziell für Q-3-Gly, dafür zuständig, das Flavonoid in die Proteintasche hineinzuführen, und dann zu halten. Sobald die Ladungen neutralisiert werden, sind hauptsächlich relativ schwach gebundene Aminosäuren vorhanden und die Flavonoide können leicht freigegeben werden. Auch haben vor allem das Glucosid und das Glucoronid mit den geladenen Aminosäuren eine starke Wechselwirkung, wobei das Aglycon relativ stärker zu den häufig vorkommenden, in Abbildung 4.33 rot markierten Aminosäuren gebunden ist. Dies kann wiederum erklären, warum Aglycone (die zusätzlich kleiner sind) die besseren Inhibitoren als deren Metabolite sind.



## 4.2 Auf Oberflächen

### 4.2.1 Aggregation von Goldatomen auf Gold-Oberflächen<sup>H20</sup>

Das Problem der intermolekularen Wechselwirkungen tritt, wie eingangs erwähnt, nicht nur in der Gasphase auf. Während streng genommen Oberflächen-Molekül-Wechselwirkungen keine intermolekularen Wechselwirkungen sind, können sie als solche behandelt werden, da die verwendeten Methoden und Prinzipien dieselben sind. Ein Unterschied besteht jedoch darin, dass die Oberfläche in zwei Richtungen periodisch ist. Hier gibt es zwei Ansätze: Einerseits werden diese Rechnungen tatsächlich unter periodischen Randbedingungen ausgeführt, oder aber das Modell wird als Cluster behandelt. Das letztere Cluster-Modell entspricht somit zwei Molekülen, wobei das eine molekulare Modell, welches die Oberfläche darstellen soll, möglichst groß sein muss.

Im Folgenden betrachten wir Goldatome und deren Aggregate auf Goldoberflächen. Da die Größe der Metallpartikel ein entscheidendes Kriterium für deren katalytische Aktivität ist<sup>418</sup> und diese in vielen Fällen negativ mit der Partikelgröße korreliert ist (was bedeutet, dass kleine Partikel besser katalysieren als große),<sup>419-422</sup> liegt es auf der Hand, nach geeigneten Möglichkeiten zu suchen, diese zu dispergieren.<sup>423-425</sup> Leider agglomerieren die Partikel im Zuge der Katalyse oftmals wieder.<sup>426,427</sup> Deshalb wurden Reagenzien wie 1,3,5-Tris(phenylthio)benzol (TPB) als Dispersionsreagenzien vorgeschlagen, die in der Lage sind, einzelne Goldatome auf einer flachen Goldoberfläche zu binden.<sup>428</sup> Somit stellt sich weiterhin die Frage, ob und wie gut einzelne Goldatome durch TPB über intermolekulare Wechselwirkungen gebunden, aus einer Ansammlung von Goldatomen herausgelöst und wieder verteilt werden können.

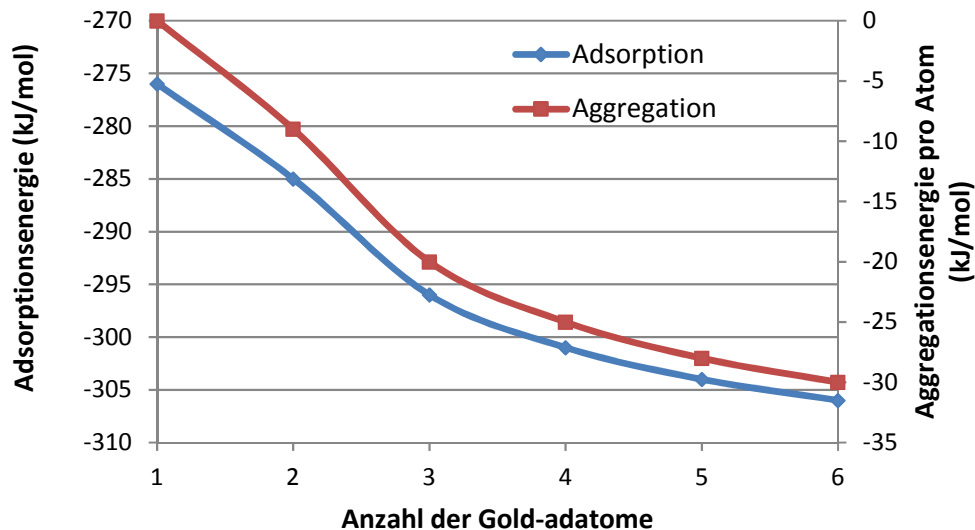


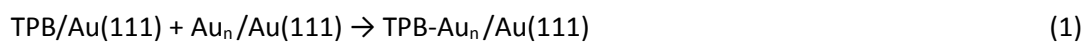
Abbildung 4.34: Adsorptionsenergie (die Energie, die gewonnen wird, wenn ein Atom auf die Goldoberfläche aufgebracht wird- in blau) und Aggregationsenergie (die Energie, die durch die Interaktion mit anderen Goldatomen auf der Oberfläche gewonnen wird- in rot) bei Inseln von bis zu 6 Goldatomen auf einer Goldoberfläche mit periodischem PBE+D2 mit einem 600 eV cutoff berechnet. Der Dispersionskoeffizient von Gold wurde durch eine Reparametrisierung ersetzt;<sup>429</sup> der Standard-D2 Koeffizient, der an Moleküle angepasst wurde, erwies sich hier als ungeeignet.<sup>H20</sup>

Bevor eine Verteilung der Goldatome untersucht werden kann, muss jedoch zuerst der umgekehrte Prozess- die Aggregation zusammen mit deren Energiegewinn betrachtet werden (Abbildung 4.34). Die Aggregations- als auch die Adsorptionsenergie konvergiert gegen einen Wert von -32 kJ/mol bzw. -308 kJ/mol. Die Aggregationsenergie von -32 kJ/mol ist somit die Energie, die näherungsweise aufgebracht werden muss, um ein einzelnes Goldatom von einer Ansammlung mehrerer Goldatome auf der Oberfläche herauszulösen bzw. zu dispergieren.

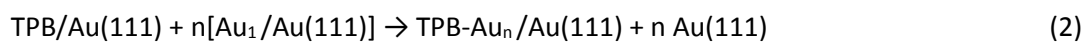
Hier wurde eine periodische Rechnung (mit dem VASP-Programm) mit einer Schichttiefe von 6 Goldatomen und 7x7 Atomen pro Schicht verwendet (also mit insgesamt 294 Goldatomen pro Einheitszelle), um die Oberfläche zu simulieren. Auf diese Oberfläche wurden bis zu n=6 Goldatome aufgebracht. Da die periodische Rechnung in alle drei Raumdimensionen geht (Superzellenansatz), wurde die Zelle in Richtung des Adsorbats auf 35 Å festgelegt (um das Vakuum zu simulieren), was insgesamt in Zelldimensionen von 20.66x20.66x35 Å resultierte. Die Rechnung wurde lediglich am  $\Gamma$ -Punkt durchgeführt. Weiterhin wurde ein cutoff von 600 eV mit Standard-VASP-Pseudopotenzialen (der projector-augmented-wave Methode) verwendet.

In Abbildung 4.35 sind die Energien der drei Reaktionen aufgetragen, welche die Dispersionsfähigkeit von TPB betrachten (siehe Abbildung 4.36):

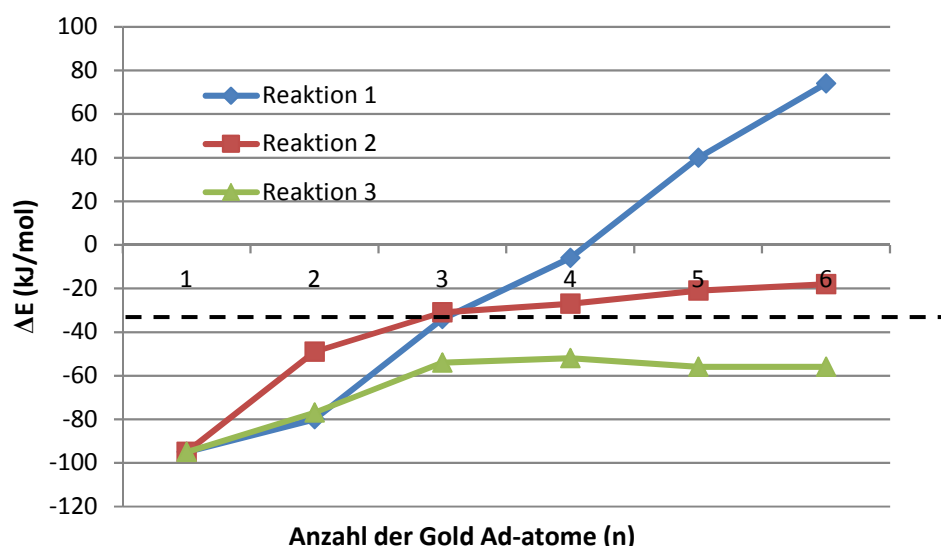
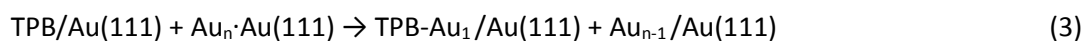
Ein TPB kann  $n$  Goldatome aus Gold-Inseln (mit  $n$  Goldatomen) auf der Oberfläche lösen:



Ein TPB bindet  $n$  isolierte Goldatome auf der Oberfläche:



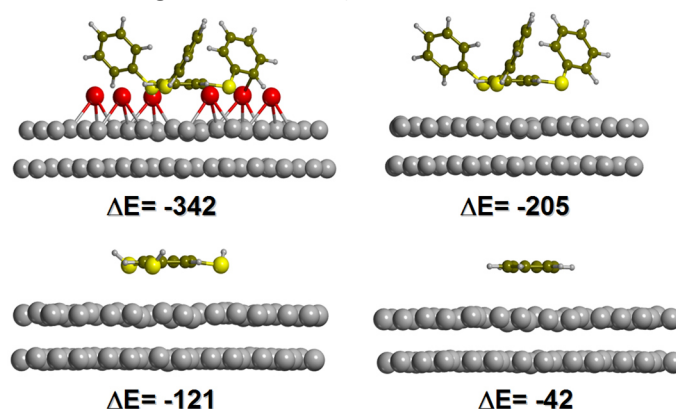
Ein TPB bindet  $n$  isolierte Goldatome aus der Gasphase:



**Abbildung 4.35: Energien von Reaktionen (1), (2) und (3) (siehe Text) mit periodischem PBE+D2. Die gestrichelte Linie gibt den Grenzwert (von n=6) der Aggregationsenergie aus Abbildung 4.34 wieder, da dies die Energie ist, die benötigt wird, um ein Goldatom aus einer Ansammlung von Goldatomen zu dispergieren.<sup>H20</sup>**

In Reaktion (1) bindet TPB eine bestimmte Anzahl von adsorbierten Atomen (aus Inseln) von der Goldoberfläche, in Reaktion (2) bindet TPB eine bestimmte Anzahl von adsorbierten Einzelatomen von der Goldoberfläche und in Reaktion (3) bindet TPB diese Goldatome aus der Gasphase. Periodische DFT-Rechnungen lassen darauf schließen, dass bei aggregierten Inseln von Goldatomen (vergleiche Abbildungen 4.34 mit 4.35) sich mit TPB lediglich zwei bzw. maximal drei Atome herauslösen lassen, da die Goldatome von der Oberfläche gelöst werden müssen und nicht aus der Gasphase kommen.

Um herauszufinden, ob die intermolekularen Wechselwirkungen durch PBE+D2 genau genug beschrieben werden, wurden zusätzliche Gasphasenrechnungen mit CCSD(T) durchgeführt. TPB ist jedoch zu groß, um mit CCSD(T) berechnet zu werden. Deshalb wurde anstatt TPB Tris-Thiobenzol verwendet (ein Vergleich von TPB mit Tris-Thiobenzol und Benzol und deren Bindungsenergien auf der Goldoberfläche ist in Abbildung 4.36 zu finden).



**Abbildung 4.36:** Die gefundenen Minima und Bindungsenergien in kJ/mol mit periodischem PBE+D2 für TPB mit 6 Goldatomen, TPB alleine, Tris-Thio-Benzol und Benzol auf der Goldoberfläche.<sup>H20</sup>

**Tabelle 4.14:** Bildungsenergien in kJ/mol pro Goldatom von Gasphasenkomplexen von 1,3,5-Trithiobenzol mit dem TZVPP Basissatz.<sup>H20</sup>

$n_{\text{Au}}$	PBE	PBE+D2 <sup>a</sup>	PBE+D2 <sup>b</sup>	B3LYP	B3LYP+D2 <sup>a</sup>	B3LYP+D2 <sup>b</sup>	CCSD(T) <sup>c</sup>
1	-59.2	-72.6	-65.6	-28.6	-48.3	-37.3	-43.1
2	-57.3	-71.4	-63.8	-26.8	-47.5	-35.9	-41.9
3	-56.4	-70.5	-62.9	-25.6	-46.7	-34.4	-37.9

<sup>a</sup> Standard Gold C<sub>6</sub> Koeffizienten. <sup>b</sup> Gold C<sub>6</sub> Koeffizienten aus Referenz 429. <sup>c</sup> Extrapolierte aug'-cc-pV(D,T)Z Werte auf der B3LYP+D2<sup>a</sup>-Struktur.

In Tabelle 4.14 sind die Ergebnisse von PBE(+D2), B3LYP(+D2) und CCSD(T) für die Gold-Tris-Thiobenzol-Wechselwirkungsenergien angegeben. Schon PBE (ohne Dispersionskorrektur) überschätzt die Dissoziationsenergien (im Vergleich zu CCSD(T)) zwischen 14 und 19 kJ/mol. Mit Standard-D2 sind es 29 bis 32 kJ/mol und mit den reparametrisierten D2-Koeffizienten zwischen 22 und 25 kJ/mol zu viel. B3LYP ist genauer: Die Abweichungen mit B3LYP bei Standard-D2 betragen 5-9 kJ/mol und die mit den reparametrisierten D2-Koeffizienten zwischen 6 und 3 kJ/mol. Somit überschätzt PBE+D2 die Interaktionsenergie von Gold mit TPB um 20-25 kJ/mol. Dies wirkt sich auf die Resultate in Abbildung 4.36 aus und wirft die Frage auf, wie viele Goldatome von TPB aus einem Konglomerat von Goldatomen auf der Oberfläche herausgelöst werden können. Nach unseren

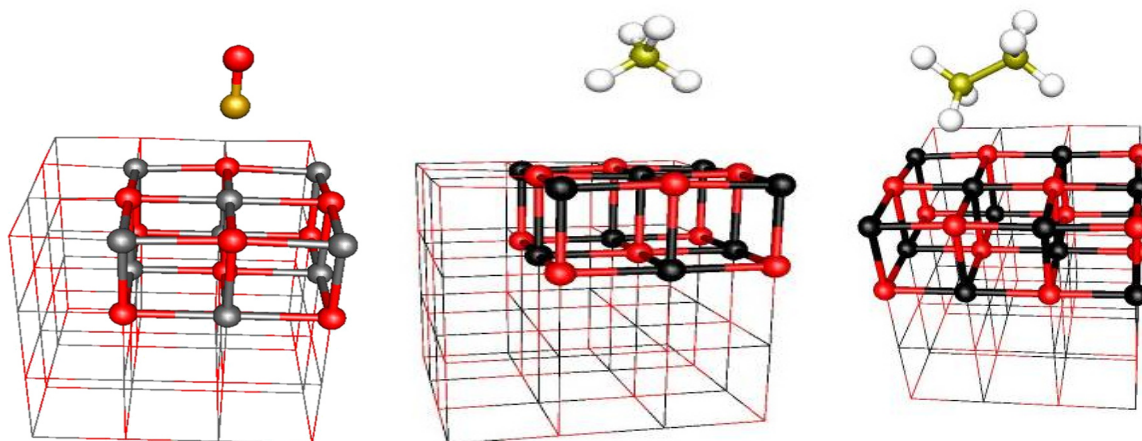
Berechnungen kann TPB lediglich zwei Goldatome dispergieren und die erwünschte Redispersionsfähigkeit ist nicht sonderlich ausgeprägt. Die Cluster-Rechnungen waren insofern notwendig, als gefunden wurde, dass PBE+D2 die Goldinteraktion mit Trithiobenzol um mehr als 20 kJ/mol bzw. mehr als 50% überschätzt, und damit noch weniger Goldatome dispergiert werden können als ursprünglich angenommen.

#### 4.2.2 Adsorption kleiner Moleküle auf Magnesiumoxid und Natriumchlorid<sup>H21,H22,H23</sup>

Magnesiumoxid wird häufig als heterogener Katalysator für die Konversion von Kohlenwasserstoffen und anderen Synthesereaktionen verwendet. Die freie Oberfläche ist relativ inert und die aktiven katalytischen Zentren sind wahrscheinlich Defekte. Dennoch ist die Adsorption von Molekülen auf dem Festkörper immer der erste Schritt einer heterogenen Katalyse, diese kann auch als Modellsystem für Reaktionen auf der Oberfläche verwendet werden.

##### (1) Adsorption kleiner Moleküle auf MgO: Allgemeines

Die Untersuchung eines Systems wie Magnesiumoxid hat einen weiteren Vorteil: Vor allem die Adsorptionsenergien kleiner Moleküle wie Methan und Kohlenmonoxid sind experimentell untersucht worden<sup>430-433</sup> und dienen dabei auch als Referenzsystem, um zahlreiche theoretische Methoden zu testen und zu evaluieren.<sup>334,434-440</sup> Da insbesondere QM:QM (im Speziellen CCSD(T) eingebettet in DFT+D2), das wir hier auch anwenden, eine Abweichung von 2.5 kJ/mol und 15 %<sup>434</sup> für die Adsorption von CH<sub>4</sub> auf MgO zu den experimentellen Ergebnissen<sup>430,431</sup> ergeben hat, stellt sich die Frage, was diese Unterschiede verursacht. In diesem Fall wurde auf das Basissatzlimit von MP2 eine  $\Delta$ CCSD(T)-Korrektur mit einem aug-cc-pVDZ-Basissatz vorgenommen, wobei in Referenz 434 angegeben wurde, dass dies die Diskrepanz im Vergleich zum Experiment ausmacht. Die Genauigkeit dieser Methode ist jedoch, wie wir in den Kapiteln 3.1.1 und 4.1.1 ausführlich diskutiert haben und in Tabelle 4.1 sehen konnten, bei 0.43 kJ/mol und 1.7% (als RMS-Abweichung) - und das bei intermolekularen Wechselwirkungsenergien, die bis zu einer Größenordnung stärker sind als die Adsorptionsenergie von Methan auf Magnesiumoxid.



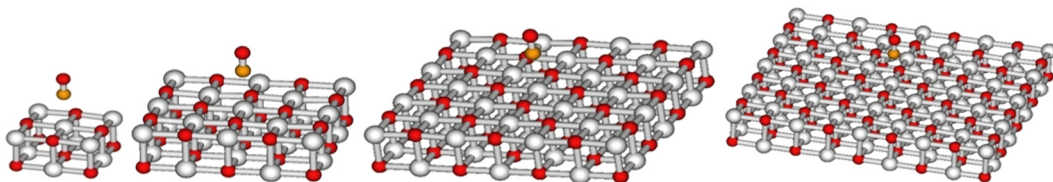
**Abbildung 4.37:** Die Strukturen der eingebetteten Cluster für die Adsorption von CO, CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> auf der MgO-Oberfläche. Für das QM'/QM-Schema wurde MP2/aug'-cc-pwC'V{Q,5}Z:PBE(HSE)+D2/plane waves verwendet, wobei ein Mg<sub>9</sub>O<sub>9</sub>/Mg<sub>12</sub>O<sub>12</sub>-Cluster in vier Schichten eingebettet wurde. Sauerstoffatome sind in rot, Magnesiumatome in grau/schwarz, Kohlenstoffatome in gelb und Wasserstoffatome sind weiß gekennzeichnet.<sup>H21,H22</sup>

In Gleichung (101) und Kapitel 2.6 ist das subtraktive QM:QM'-Schema erklärt, das im Folgenden für die Berechnung von CO, CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> auf MgO(001) verwendet werden soll.<sup>441,442</sup> Hier wird ein Mg<sub>9</sub>O<sub>9</sub>-Cluster (im Fall von Ethan ein Mg<sub>12</sub>O<sub>12</sub>-Cluster), der mit MP2 mit großen Basissätzen zum Basissatzlimit extrapoliert optimiert wird, in periodisches PBE+D2 bzw. HSE+D2 eingebettet. Die verwendeten Basissätze besitzen die Notation aug'-cc-pwC'V{Q,5}Z- hier wurden die aug-cc-pVXZ Basissätze für C und O, die cc-pVXZ Basissätze für H und cc-pwCVXZ Basissätze für Mg benutzt. Die periodischen Rechnungen werden durch eine 4x4x4 Elementarzelle, wie in Abbildung 4.37 gezeigt, beschrieben. Die verwendeten D2-Koeffizienten von Magnesium entsprechen den Neon-Koeffizienten, da Mg<sup>2+</sup> ein anderes Verhalten zeigt als neutrales Mg, für das D2 entwickelt wurde.<sup>434</sup> Außerdem mussten für Magnesium spezielle cc-pwCVXZ-Basissätze benutzt werden,<sup>443</sup> da für Mg<sup>2+</sup> die Core-Elektronen eine wichtige Rolle spielen. Bei den periodischen Rechnungen wurden Standard-VASP-Pseudopotenziale<sup>444</sup> mit einem sehr hohen (800 eV) cutoff mit 2x2x1 k-Punkten benötigt. Zusätzlich wurden Tests mit härteren Pseudopotenzialen durchgeführt, mit noch höheren (1000 eV) cutoffs, größeren 6x4 Oberflächen und auch mit weiteren (bis zu 6) Schichten, und noch mehr k-Punkten (3x3x1) und größeren Abständen (Volumengaps) zwischen den Oberflächen.

Die Fehler, die durch diese Methode gemacht wurden, lassen sich aufteilen und liegen 1.) in der Geometrie, 2.) in der Berechnung der Nullpunktsschwingung/thermaler Effekte, 3.) in dem langreichweitigen PBE+D2-Teil, 4.) in dem kurzreichweitigen QM-Teil (aug'-cc-pwC'V{Q,5}Z) und 5.) in den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen, individuellen Molekülen.

Die Fehler in der Geometrie sind sehr wahrscheinlich relativ gering, da sich diese methodenabhängig nur geringfügig ändert und der Unterschied zwischen MP2/aug'-cc-pwC'V{Q,5}Z-Adsorptionsenergien auf der MP2/aug'-cc-pwC'V{Q,5}Z:PBE+D2- und der MP2/aug'-cc-pwC'V{Q,5}Z:HSE+D2-Struktur weniger als ein kJ/mol für CO bzw. CH<sub>4</sub> auf MgO(001) beträgt. Auch die Energien auf der Struktur aus Referenz 434 entsprechen exakt den neu erhaltenen Energien. Eine zusätzliche Optimierung des Mg-C-Abstandes mit MP2/aug'-cc-pwC'V{Q,5}Z + ΔCCSD(T) /aug'-cc-pwC'VDZ:PBE+D2 ergibt keine Änderung.

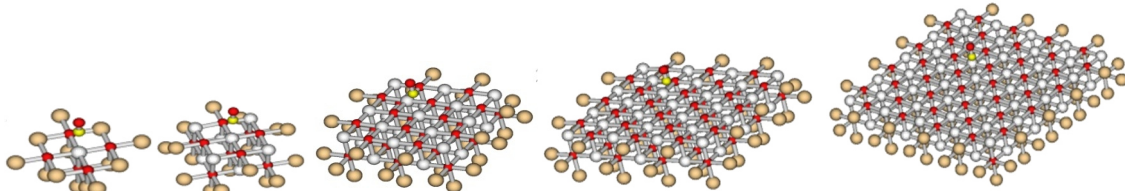
Die Nullpunktsschwingungskorrekturen und die thermischen Korrekturen betragen insgesamt 2.7 (CH<sub>4</sub>) und 2.9 kJ/mol (CO). Durch anharmonische Korrekturen sollten sich diese Werte nur geringfügig (schätzungsweise um 0.5 kJ/mol) ändern, da diese, wie in Kapitel 4.1.2 untersucht, vor allem die niederfrequenten harmonischen Frequenzen beeinflussen und nicht die mit einem tiefen Potentialtopf und hohem Beitrag zur Nullpunktsschwingungsenergie.



**Abbildung 4.38:** Die getesteten, ausgeschnittenen MP2-Strukturen Mg<sub>9</sub>O<sub>9</sub>, Mg<sub>25</sub>O<sub>25</sub>, Mg<sub>49</sub>O<sub>49</sub> und Mg<sub>81</sub>O<sub>81</sub> für die Adsorption von CO auf MgO. Sauerstoffatome sind in rot, Magnesium in hellgrau und Kohlenstoff ist in orange dargestellt.<sup>H21</sup>

Die Genauigkeit der langreichweitigen Korrektur wurde untersucht, indem einerseits die ausgeschnittenen Cluster immer größer gewählt wurden (Abbildung 4.38 für das Beispiel von CO auf MgO) und diese andererseits zusätzlich in periodische Punktladungen eingebettet wurden<sup>445</sup>

(Periodic Electrostatic Embedding – PEEM). Zu diesem Zweck wurden außerdem mehrere Lagen Effektive-Core-Potenziale (ECPs) von Ne anstelle der Magnesiumpunktladungen um den Cluster gelegt, um zu verhindern, dass sich die negative Ladung der Sauerstoffatome auf die Punktladungen direkt überträgt (Abbildung 4.39). Diese Rechnungen können, trotz der elektrostatischen periodischen Einbettung, als Clusterrechnungen aufgefasst werden, da hier die periodischen Randbedingungen nicht mit DFT berücksichtigt wurden. Die PEEM-Einbettung entspricht einer klassischen QM/MM-Rechnung.

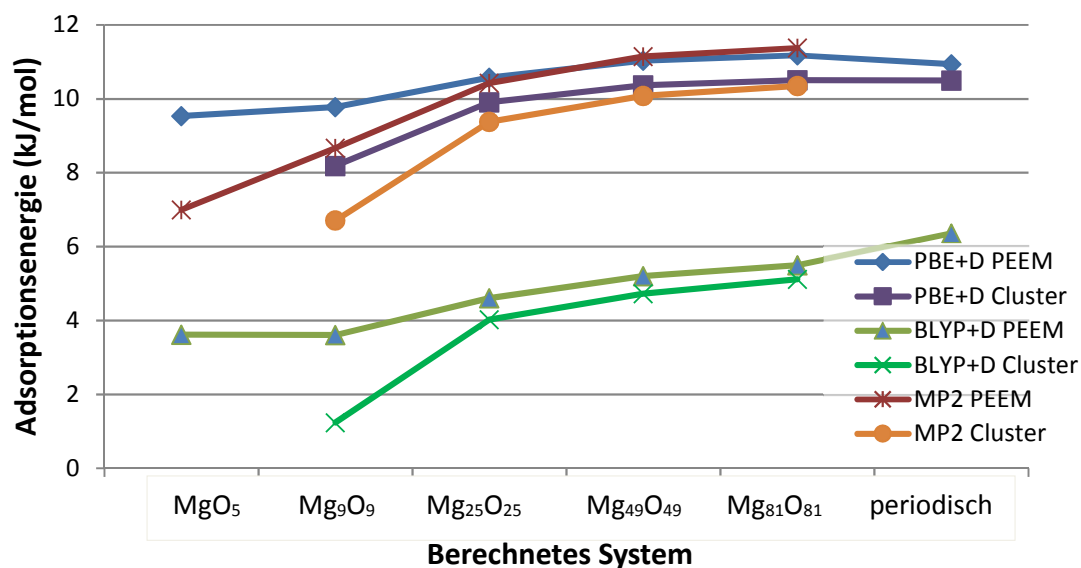


**Abbildung 4.39:** Die getesteten, ausgeschnittenen MP2-Strukturen  $\text{MgO}_5$ ,  $\text{Mg}_9\text{O}_9$ ,  $\text{Mg}_{25}\text{O}_{25}$ ,  $\text{Mg}_{49}\text{O}_{49}$  und  $\text{Mg}_{81}\text{O}_{81}$  hier eingebettet in periodische Punktladungen. Sauerstoffatome sind in rot, Magnesium in hellgrau und Kohlenstoff ist in orange dargestellt. Die Zentren der ECPs, die für die Einbettung verwendet wurden, sind in hellbraun gekennzeichnet.<sup>H21</sup>

## (2) $\text{CH}_4$ auf MgO bei niedriger Bedeckung

Mit allen diesen Modellen (periodisches DFT, DFT/MP2 für das größer werdende Cluster-Modell, und PEEM-eingebettetes DFT/MP2 für das größer werdende Cluster-Modell) kann die langreichweitige QM-Korrektur mit PBE+D2, BLYP+D2 und MP2 bestimmt und in Abbildung 4.40 evaluiert werden, dort für den Fall von  $\text{CH}_4$  auf MgO. Sie zeigt wieder das gleiche, was wir in Kapitel 4.1.1 bereits beobachten konnten: PBE bindet sehr viel stärker als BLYP, wobei dies teilweise durch den Dispersionskoeffizienten aufgefangen wird. Für Cluster ab  $\text{Mg}_{25}\text{O}_{25}$  stimmen MP2 und PBE+D innerhalb von 0.5 kJ/mol überein. Die gute Übereinstimmung ist jedoch lediglich auf die Fehlerkompensation zwischen den Einzeltermen zurückzuführen: Der Unterschied zwischen  $\text{Mg}_9\text{O}_9$  und dem mutmaßlichen periodischen plane-wave DFT-Wert ergibt für MP2 4.67 kJ/mol (wobei hier noch die Dispersion zum periodischen Wert berücksichtigt werden muss), für BLYP+D2 5.12 kJ/mol und für PBE+D2 lediglich 2.75 kJ/mol. Der durch die größeren, in den Abbildungen 4.38 und 4.39 gezeigten Cluster, errechnete  $\text{Mg}_{81}\text{O}_{81}$  PBE+D2-Wert überschätzt den periodisch errechneten Wert bereits um 0.24 kJ/mol, während BLYP+D2 diesen um 0.86 kJ/mol unterschätzt. Diese Werte müssen um den Unterschied der Dispersionskorrektur zwischen dem periodischen Wert und dem  $\text{Mg}_{81}\text{O}_{81}$ -PEEM-Cluster bereinigt werden. Das führt dazu, dass dieser PEEM-Clusteransatz für BLYP+D2 den periodischen BLYP+D2-Wert um 0.36 kJ/mol unterschätzt und PBE+D den eigenen, periodischen Wert um 0.55 kJ/mol überschätzt. Dies bedeutet wiederum, dass die Punktladungen durch PBE+D2 überpolarisiert werden durch und BLYP+D2 unterpolarisiert werden, was zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt.

Der Unterschied zwischen dem periodischen Wert für den Cluster und dem „periodischen“ PEEM-Wert ist, dass die Punktladungen die unteren Schichten mit einbeziehen und somit indirekt mehrere Schichten betrachten, er beträgt für PBE+D2 0.44 kJ/mol.



**Abbildung 4.40:** Das Verhalten von PBE+D2, BLYP+D2 und MP2 für CH<sub>4</sub>@MgO, ausgehend von (eingebetteten) kleinen Clustern bis zum periodischen Modell, mit der vorher erhaltenen MP2/PBE+D2 Struktur gerechnet. Alle Werte wurden counterpoise-korrigiert. Für MgO<sub>5</sub> (siehe Abbildung 4.39) und Mg<sub>9</sub>O<sub>9</sub> wurde für MP2 der aug'-cc-pwC'V{Q,5}Z-extrapolierte Basissatz und für BLYP+D/PBE+D der aug-pc-3-Basissatz verwendet, für Δ(Mg<sub>25</sub>O<sub>25</sub>- Mg<sub>9</sub>O<sub>9</sub>) und MP2 der aug'-cc-pwC'V{D,T}Z-extrapolierte Basissatz und für BLYP+D/PBE+D der aug-pc-2-Basissatz, für Δ(Mg<sub>49</sub>O<sub>49</sub>-Mg<sub>25</sub>O<sub>25</sub>) und BLYP+D/PBE+D(Cluster) der aug-pc-2-Basissatz und für alle weiteren MP2/DFT-Korrekturen aug'-cc-pwC'VDZ/aug-pc-1. (Anmerkung: Für die MP2-Werte wurde, da die Basissätze zum Teil relativ klein sind, eine zweite Counterpoise-Korrektur mit Ghostatomen auf den umgebenden Cluster-Strukturen errechnet:  $\Delta(\text{Mg}_{25}\text{O}_{25}\text{-Mg}_9\text{O}_9) = \Delta(\text{Mg}_{25}\text{O}_{25}\text{-Mg}_9\text{O}_9)/\text{DTZ} - \Delta(\text{Mg}_{25}\text{O}_{25,\text{ghost}}(\text{Mg}_9\text{O}_9)\text{-Mg}_9\text{O}_9)/\text{DTZ}$  und  $\Delta(\text{Mg}_{49}\text{O}_{49}\text{-Mg}_{25}\text{O}_{25}) = \Delta(\text{Mg}_{49}\text{O}_{49}\text{-Mg}_{25}\text{O}_{25})/\text{DZ} - \Delta(\text{Mg}_{49}\text{O}_{49,\text{ghost}}(\text{Mg}_{25}\text{O}_{25})\text{-Mg}_{25}\text{O}_{25})/\text{DZ}$ . Mg<sub>25</sub>O<sub>25,ghost</sub>(Mg<sub>9</sub>O<sub>9</sub>) und Mg<sub>49</sub>O<sub>49,ghost</sub>(Mg<sub>25</sub>O<sub>25</sub>). Hier wurden für die äußerste Schicht Ghostatome verwendet und damit der Basissatzeffekt dieser auf die innere Schicht abgeschätzt. Beim ersten Cluster ist die Korrektur 0.03 kJ/mol, beim zweiten Cluster 0.18 kJ/mol).<sup>H22</sup>

Die Problematik, ausgehend von den Punktladungen, mag etwas überraschen, ist aber auf den QM/MM-Ansatz zurückzuführen, der es unmöglich macht, hochgenaue Werte (mit einer Genauigkeit besser als 0.5 kJ/mol) mit dem Punktladungsansatz zu erhalten. Da die nicht counterpoise-korrigierten Werte, wie in Abbildungen 4.41 und 4.42 gezeigt, sehr hohe Abweichungen von den counterpoise-korrigierten Werten bis zu hohen Basissätzen geben, ist es mit dieser Methode nahezu unmöglich, das genaue Basissatzlimit zu bestimmen. Wir befinden uns hier in einem Dilemma: Während kleine Basissätze einerseits Werte weit entfernt vom Basissatzlimit ergeben, haben große Basissätze das Problem der Überpolarisierung und der Interaktion mit den Punktladungen. Um diese Überpolarisierung zu verhindern, werden zumeist ECPs anstelle von Punktladungen für die positiv geladenen Atome eingesetzt. Dies vermindert die Überpolarisierung zwar, verhindert sie jedoch nicht, wie wir weiter unten sehen werden. Daher ist es sehr schwierig, mit dem Punktladungsansatz systematisch Verbesserungen zu erzielen. Auch wenn die counterpoise-korrigierten Werte eine Konvergenz vortäuschen, ist nicht klar, ob dieser konvergierte Wert eine Interaktion mit den Punktladungen beinhaltet. Nicht-cp-korrigierte Interaktionsenergien und somit auch Geometrien

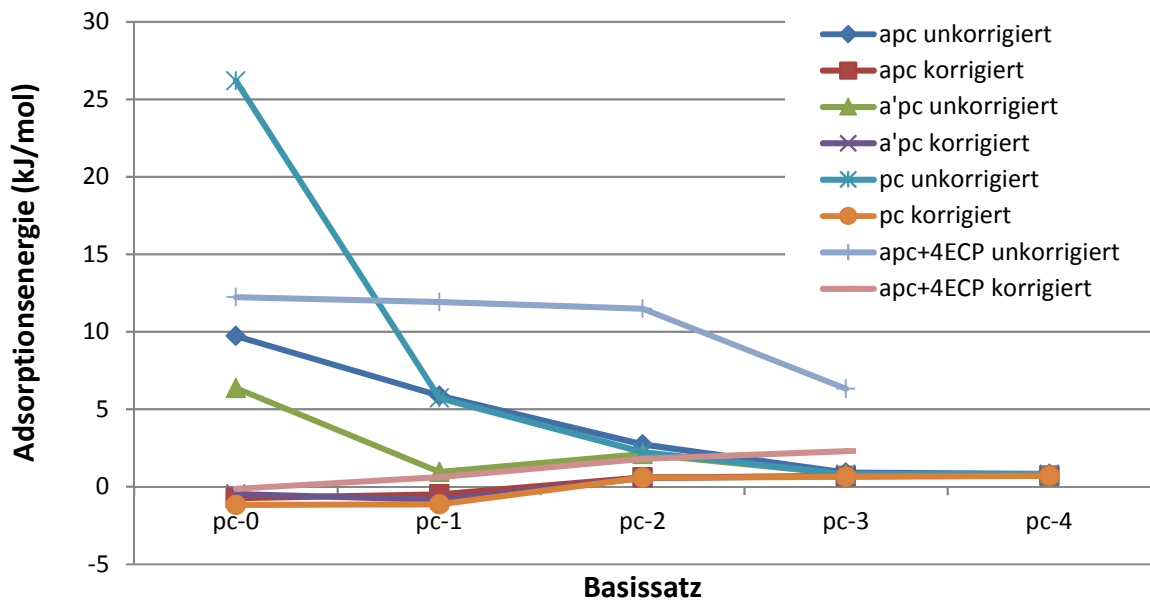


Abbildung 4.41: Die Adsorptionsenergie für  $\text{CH}_4@MgO$  von PBE (ohne Dispersion) für  $Mg_9O_9$  mit der vorher erhaltenen MP2/PBE+D2-Struktur gerechnet mit verschiedenen Jensen-Basissätzen mit diffusen Funktionen (apc), diffusen Funktionen auf Sauerstoff und Kohlenstoff (a'pc) und ohne diffuse Funktionen (pc). Korrigiert impliziert eine cp-Korrektur. ECP impliziert den eingebetteten Wert in Punktladungen (PEEM). Um eine Überpolarisierung zu verhindern, wurden die Cluster in 4 Schichten ECPs für die Magnesiumatome eingebettet (unveröffentlicht).

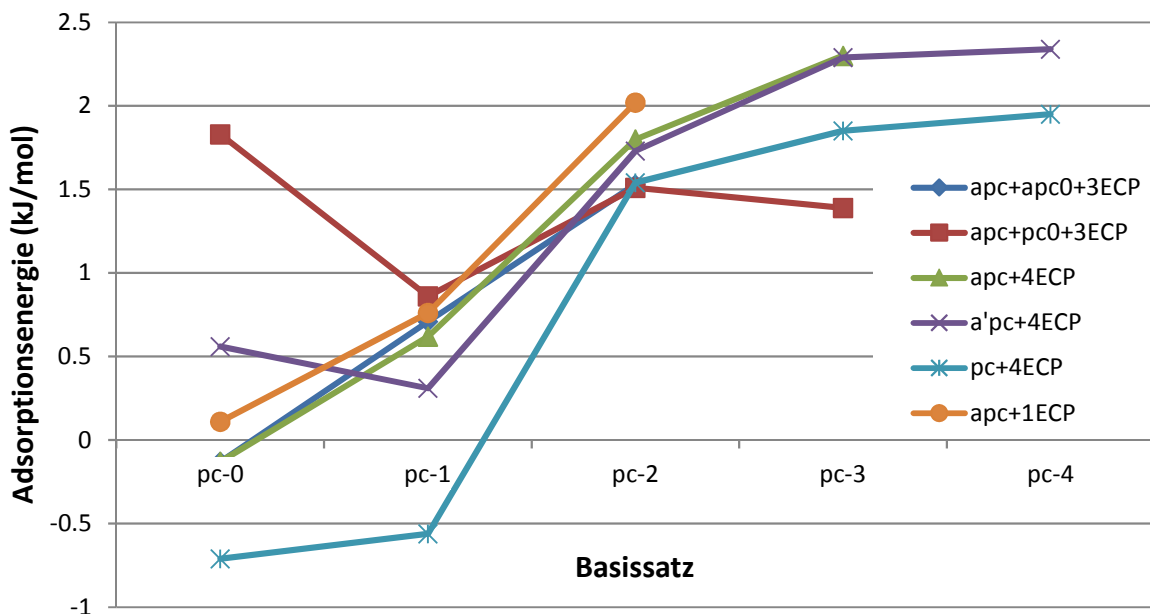
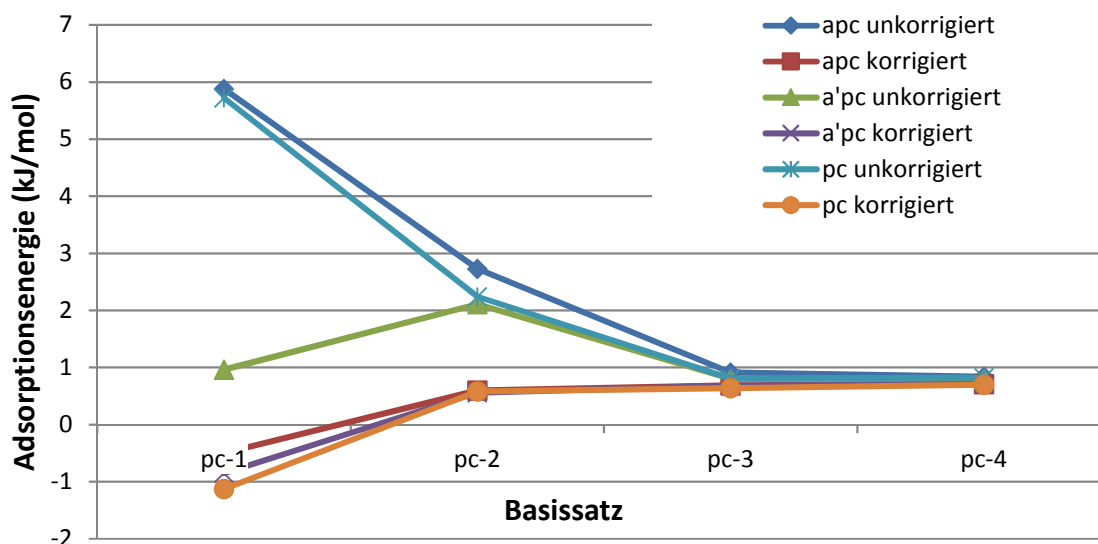


Abbildung 4.42: Punktladungsansatz: Die Adsorptionsenergie für  $\text{CH}_4@MgO$  von PBE (ohne Dispersion) für  $Mg_9O_9$  mit der vorher erhaltenen MP2/PBE+D2-Struktur, gerechnet mit diffusen Funktionen (apc), diffusen Funktionen auf Sauerstoff und Kohlenstoff (a'pc) und ohne diffuse Funktionen (pc) für verschiedene Einbettungen: in eine Lage ECPs, 4 Lagen ECPs, eine Lage minimalen Basissatzes inklusive diffuser Funktionen und 3 Lagen ECPs, als auch eine Lage minimalen Basissatzes und drei Lagen ECPs. Bei allen nicht eingetragenen Punkten sind die Rechnungen nicht konvergiert und alle Werte sind counterpoise-korrigiert (unveröffentlicht).



sind unzuverlässig, wie wir in Abbildung 4.41 und später noch sehen werden, speziell in dem Fall, wenn die Moleküle der Oberfläche sehr nahe kommen. Der BSSE beträgt selbst für den aug-pc-3-Basissatz 4 kJ/mol bei einer unkorrigierten Interaktionsenergie von 6 kJ/mol.

Dennoch hat der PEEM-Ansatz den unschätzbaren Vorteil, dass bereits mit sehr kleinen, eingebetteten Clustern wie  $\text{MgO}_5$  die Ergebnisse relativ nahe an dem periodischen Wert liegen.



**Abbildung 4.43: Ohne Punktladungen: Die Adsorptionsenergie für  $\text{CH}_4@MgO$  von PBE (ohne Dispersion) für  $\text{Mg}_9O_9$  mit der vorher erhaltenen MP2/PBE+D2-Struktur, gerechnet mit diffusen Funktionen (apc), diffusen Funktionen auf Sauerstoff und Kohlenstoff (a'pc) und ohne diffuse Funktionen (pc) (unveröffentlicht).**

Die Basissätze einschließlich diffuser Funktionen zeigen die beste Konvergenz, während das Auslassen dieser für den unkorrigierten aug-pc-0-Basissatz eine relativ geringe Adsorptionsenergie ergibt. Allen Basissätzen (ob mit diffusen Funktionen oder ohne) ist gemein, dass das cp-korrigierte Basissatzlimit bei  $0.71 \pm 0.01$  kJ/mol und das unkorrigierte Basissatzlimit bei  $0.82 \pm 0.02$  kJ/mol liegt; sie also bereits voneinander abweichen. Die cp-korrigierten Werte unterscheiden sich ab dem pc-2-Basissatz kaum mehr: Hier ist es egal, ob diese zusätzlich diffuse Funktionen enthalten oder nicht. Die nicht-korrigierten pc-2-Basissätze von triple- $\zeta$ -Qualität überschätzen andererseits das Basissatzlimit um 1.4 bis 2.0 kJ/mol.

Im Gegensatz zu den Clustern mit Einbettung (Abbildung 4.42) zeigen die Cluster ohne Punktladungseinbettung (Abbildung 4.43) die gleiche Basissatzkonvergenz in Abbildungen 4.40 und 4.41, die bereits in Kapitel 4.1.1 für die Wasserstoffbrücken gezeigt wurden. Mit einem aug-pc-3 (also augmented-quadruple- $\zeta$ ) Basissatz sind die Energien nahezu konvergiert und weichen lediglich 0.1 kJ/mol von den aug-pc-4-Werten ab. Die cp-korrigierten Werte sind jedoch, ungleich den Wasserstoffbrücken, näher am Basissatzlimit und schon mit dem cp-korrigierten aug-pc-2-Wert nahezu konvergiert. Abbildung 4.43 zeigt weiterhin, dass ein Gutteil der Interaktion von  $\text{CH}_4$  auf MgO durch Dispersion dominiert wird, da die Interaktionsenergie ohne diesen Anteil relativ gering im Vergleich zu Abbildung 4.40 ist.

Für die Einbettung gibt es zahlreiche, verschiedene Methoden, die größtenteils unterschiedliche Ergebnisse liefern: Die Anzahl der umgebenden ECPs kann verändert werden, und es können auch Schichten mit kleineren Basissätzen eingeführt werden um zu verhindern, dass die äußersten Punktladungen oder ECPs mit den Punktladungen wechselwirken.

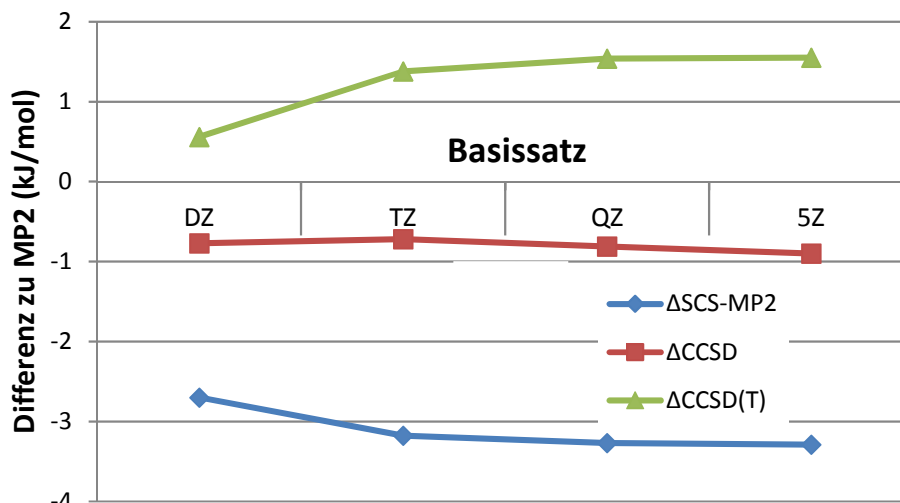
Bei letztgenannter Methode ist es jedoch schwierig festzustellen, welchen Effekt die sehr kleinen Basissätze an den Rändern des Clusters haben. Sie werden einen BSSE verursachen, der mit einer cp-Korrektur, wie zuvor gesehen, überkorrigiert wird. Daher sind diese Ergebnisse weitaus komplizierter und schwieriger zu interpretieren. Das ist auch ein Problem in der Methode der Inkremente. Das Mischen von Basissätzen verhindert außerdem die Möglichkeit, diese zu extrapolieren. Die Adsorptionsenergie scheint zusätzlich für diese Methode zu fluktuieren: Die cp-korrigierten Werte gehen von 0.86 (aug-pc-1) zu 1.51 (aug-pc-2) zu 1.39 (aug-pc-3-Basissatz) kJ/mol. Es ist somit keinesfalls klar, wo das Basissatzlimit liegt.

Ein ähnliches Problem ergibt sich für die Einbettungen: Es ist festzuhalten, dass die Einbettung in Punktladungen lediglich eine Verschiebung der Adsorptionsenergie zwischen 0.1 und 0.2 kJ/mol verursacht. Die aug-pc-X-Werte stimmen, von den kleineren Basissätzen aug-pc-0 und aug-pc-1 abgesehen, mit den aug'-pc-X-Basissätzen gut überein, und die aug-pc-3-, aug'-pc-3- und aug'-pc-4-Basissätze ergeben eine Adsorptionsenergie von  $2.31 \pm 0.03$  kJ/mol. Die Vernachlässigung der diffusen Funktionen im Vergleich dazu ergibt einen Wert von 1.85 kJ/mol (pc-3) und 1.95 kJ/mol. Dies ist sehr wahrscheinlich ein Teil der Überpolarisierung von 0.55 kJ/mol, den wir für Abbildung 4.40 bereits diskutiert haben. Aber das hebt sich dadurch zumindest teilweise auf, dass wir den Clustereffekt betrachten und somit  $(\text{Mg}_{25}\text{O}_{25} - \text{Mg}_9\text{O}_9)/\text{aug-pc-2}$  abziehen. Spätestens dann, wenn wir zu den kleineren Basissätzen gehen, werden diffuse Funktionen in den Basissätzen notwendiger.

Somit können wir festhalten, dass die Cluster-Werte ohne Punktladungseinbettungen zwar langsamer mit der Größe der Cluster zu den periodischen Werten in Abbildung 4.40 konvergieren, dafür jedoch die Interpretation der Ergebnisse einfacher ist. In beiden Fällen können wir den periodischen Wert und somit auch die langreichweitige Korrektur für  $\text{CH}_4@\text{MgO}$  von  $\text{Mg}_9\text{O}_9$  ausgehend abschätzen - nicht nur mit DFT+D, sondern auch mit MP2, wobei dieser Wert bei  $4.7 \pm 0.5$  kJ/mol liegt.

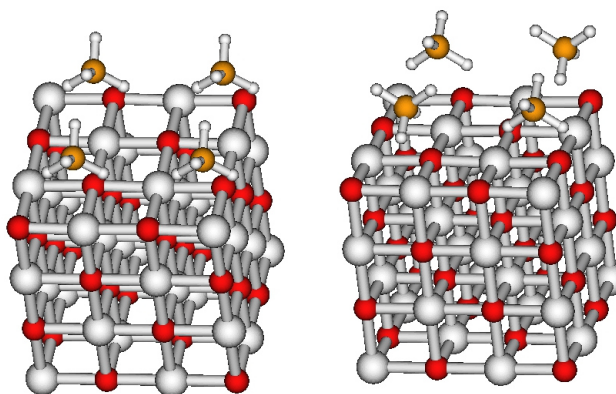
Dieses Ergebnis ist aus Abbildung 4.40 abzulesen: Die Differenz zwischen dem MP2 ( $\text{Mg}_{81}\text{O}_{81}$ )/Cluster und dem ( $\text{Mg}_9\text{O}_9$ )/Cluster ergibt 4.7 (für PEEM) bzw. 3.6 (ohne PEEM) kJ/mol, wobei die restliche Dispersion noch nicht eingerechnet ist. Inklusive D2(PBE)-Dispersion sind beide Werte 5.0 bzw. 3.9 kJ/mol und inklusive D2 (BLYP) 5.2 bzw. 4.0 kJ/mol. Da der Unterschied zwischen PEEM-Modell und dem nicht-PEEM-Cluster mit MP2 (1.0 kJ/mol) etwas größer ist als für BLYP+D (0.4 kJ/mol) und PBE+D (0.7 kJ/mol), gehen wir von einer maximalen Überpolarisierung um 0.6 kJ/mol aus.

Daher liegt der beste MP2-Wert bei etwa 10.8 kJ/mol, sehr nahe am Ergebnis von PBE+D2 (10.9 kJ/mol). BLYP+D2 unterschätzt das Resultat mit 6.4 kJ/mol, wobei fast die gesamte Interaktion bei DFT+D2 vom Dispersionsanteil kommt. Für Punktladungseinbettungen ist es jedoch schwierig, das Basissatzlimit auszumachen, da größere Basissätze hier lediglich größere Ungenauigkeiten verursachen und es unmöglich ist, zum Basissatzlimit zu konvergieren.



**Abbildung 4.44:** Differenz zwischen MP2 und SCS-MP2, CCSD und CCSD(T) für eingebettetes  $\text{CH}_4@MgO_5$  für verschiedene aug'-cc-pwC'VXZ-Basissätze auf der MP2/PBE+D2-Geometrie. <sup>H22</sup>

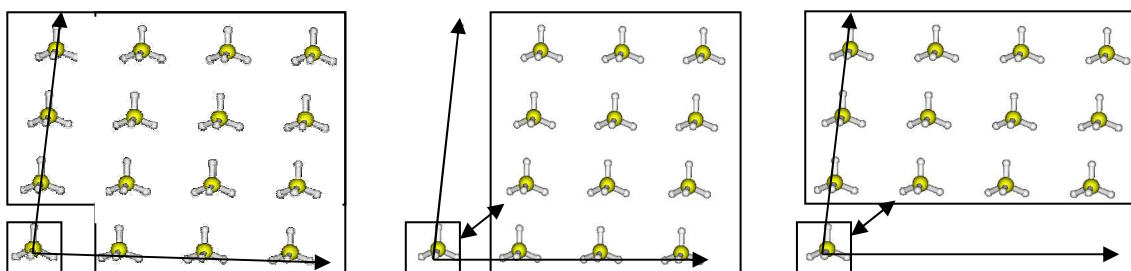
Weiterhin ist die Genauigkeit von MP2 für den  $Mg_9O_9$ -Cluster zu betrachten. Zu diesem Zweck wurden CCSD(T)-Rechnungen an diesem Cluster und an eingebettetem  $MgO_5$  durchgeführt (siehe Abbildung 4.39). Für  $Mg_9O_9$  mit einem aug'-cc-pwC'VDZ-Basissatz beträgt die  $\Delta$ CCSD(T)-Korrektur 1.36 für den nicht eingebetteten Cluster und 0.86 kJ/mol für den PEEM-eingebetteten Cluster. Das ist etwas überraschend, da MP2 zumeist intermolekulare Wechselwirkungen eher überschätzt als unterschätzt (siehe Kapitel 4.1.1, 4.1.3 und 4.1.4). Da aug'-cc-pwC'VDZ für eingebettetes  $MgO_5$  die Adsorptionsenergie im Vergleich zum Basissatzlimit zusätzlich um 1.00 kJ/mol unterschätzt (siehe Abbildung 4.44) und für aug'-cc-pwC'VDZ für eingebettetes  $MgO_5$ , liegt CCSD(T) geschätzte 1.4 kJ/mol über dem MP2-Wert (hier wurde der CCSD(T)-Wert von aug'-cc-pwC'VTZ für eingebettetes  $Mg_9O_5^{8+}$  herangezogen- auch eingebettetes  $Mg_5O_5$  hat eine Korrektur von CCSD(T) zu MP2 um 1.44 kJ/mol). Hier gehen wir davon aus, dass die Energie des eingebetteten  $Mg_9O_9$  näher am periodischen Wert liegt als die des Clusters (Abbildung 4.40).



**Abbildung 4.45:** Die zwei Konfigurationen von  $\text{CH}_4$  auf MgO- *para* (links) und *rot* (rechts). Die rechte Struktur entspricht der Kristallstruktur von Methan im Festkörper und ist energetisch bevorzugt. <sup>H22</sup>

### (3) CH<sub>4</sub> auf MgO: Bedeckungseffekte<sup>H22</sup>

Für eine vollständige Bedeckung von CH<sub>4</sub> auf MgO, für welche die experimentellen Ergebnisse vorliegen, müssen zusätzlich die attraktiven Methan-Methan-Wechselwirkungen auf der Oberfläche im Falle endlicher Bedeckung berücksichtigt werden. Bisher war das Limit eines einzigen Adsorbatmoleküls betrachtet worden. Wie in Abbildung 4.45 gezeigt, ist jedes zweite Magnesium-Atom durch Methan in zwei Konfigurationen („rot“ und „para“) besetzt. Die sich hier ergebenden Energien werden mit einem QM:QM:QM-Fragmentschema berechnet.



**Abbildung 4.46:** Die berechneten, zweidimensionalen Methan-Cluster, wobei hier ein QM:QM:QM-Schema bemüht wird. Links ist ein voller Quadrant gezeigt, wobei die Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Methan im Zentrum und allen anderen Methanmolekülen berechnet wird. Da in diesem Fall aber die Wechselwirkung zwischen dem Methan in der Mitte und den Methan-Molekülen an den Linien doppelt gezählt würden, muss jeweils die Wechselwirkung zwischen dem Methan in der Mitte und denen an der Linie abgezogen werden. Daher wurden die beiden Strukturen auf der rechten Seite generiert. Die beiden Strukturen auf der rechten Seite entsprechen Cluster *a* und *b* in den Tabellen 4.12 und 4.13, wobei die Pfeile die Wechselwirkungen zwischen dem Methan im Zentrum und den jeweiligen Quadranten markieren. Viermal die Interaktion der rechten Seite (für jeden Quadranten eine) in Cluster *a* bzw. Cluster *b* ergibt die vollständige Wechselwirkung eines Methans mit  $4 \times (3 \times 4) = 48$  anderen Methanmolekülen.<sup>H22</sup>

Zu diesem Zweck wird zuerst ein möglichst großer Cluster mit mehreren Methanmolekülen aus der periodischen Oberfläche ausgeschnitten (Abbildung 4.46) und berechnet. Hier wurde die Wechselwirkung eines Methan-Moleküls mit 12 anderen Methan-Molekülen mit MP2/aug-cc-pVTZ berechnet, wobei wir davon ausgehen, dass dies einen Großteil der Wechselwirkung damit beschrieben wird. Die innerste „Schale“ der QM:QM:QM Energierechnung wird dann durch einzelne Dimere, die mit CCSD(T)/aug-cc-pV(Q,5)Z berechnet wurden, komplettiert.

Das QM:QM:QM Schema (vergleiche mit Gleichung (101)), welches aufgestellt wird, ist somit gegeben durch:

$D_e^{\text{Methan-Methan}} = D_e^{\text{periodisch}}(PBE + D2) - \frac{1}{2} 4D_e^{\text{Cluster}}(PBE + D2) + \frac{1}{2} 4D_e^{\text{Cluster}}(MP2) - \sum_n^{12} D_e^{\text{Dimer}(n)}(MP2) + \sum_n^{12} D_e^{\text{Dimer}(n)}(CCSD(T))$	(139)
---	-------

In Tabelle 4.15 wird für die *para*-Konfiguration von CH<sub>4</sub> auf MgO (siehe Abbildung 4.45) die mit PBE+D2 erhaltene Interaktionsenergie mit dem periodischen PBE+D2-Wert verglichen, wobei viermal Cluster (der Wechselwirkungsenergie von Methan mit 12 anderen Methan-Molekülen) *a* den periodisch erhaltenen Wert um 0.16 kJ/mol über- und Cluster *b* diesen Wert um 0.33 kJ/mol unterschätzt. MP2 ergibt für die Cluster Interaktionsenergien, die 1.94 und 1.48 kJ/mol unter dem PBE+D2 Wert liegen. MP2 unterschätzt die Interaktion der einzelnen Dimere in dem Cluster, die mit CCSD(T) berechnet wurde, um 0.51 bzw. 0.50 kJ/mol. Die CCSD(T)-Einzelbeiträge von den direkten Nachbarn sind hier 1.02 (für alle direkten Nachbarn), 0.22 kJ/mol (für alle nächsten Nachbarn), und 0.02 kJ/mol (für alle übernächsten Nachbarn), was die berechneten Methan-Wechselwirkungen der *a*-Dimere in Abbildung 4.46 abdeckt. (Diese müssen wiederum mit vier multipliziert, dann durch zwei dividiert werden, da die Methan-Methan-Interaktion doppelt gezählt werden muss, was dann die 2.52 kJ/mol in Zeile 6 ergibt).

**Tabelle 4.15: Die Einzeldissoziationsenergien in kJ/mol zur Berechnung der Methan-Interaktion auf Magnesiumoxid für die *para*-Konfiguration.**<sup>H22</sup>

	Oberfläche	Periodisch	Cluster		Dimere im Cluster	
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
PBE+D2	-10.42	-3.907	-4.072	-3.574		
MP2/TZ			-2.130	-2.095	-2.010	-2.044
CCSD(T)/{T,Q}Z					-2.665	-2.694
CCSD(T)/{Q,5}Z					-2.520	-2.547
QM:QM:QM		-2.703	-2.640	-2.598		

**Tabelle 4.16: Die Einzeldissoziationsenergien zur Berechnung der Methan-Interaktion auf Magnesiumoxid für die *rot*-Konfiguration in kJ/mol.**<sup>H22</sup>

	Oberfläche	Periodisch	Cluster		Dimere im Cluster	
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
PBE+D2	-10.55	-4.876	-4.920	-4.925		
MP2/TZ			-3.580	-3.580	-3.492	-3.492
CCSD(T)/{T,Q}Z					-3.952	-3.948
CCSD(T)/{Q,5}Z					-3.837	-3.835
QM:QM:QM		-3.878	-3.925	-3.923		

In Tabelle 4.16, wo die *rot*-Konfiguration aus Abbildung 4.46 untersucht werden, ergibt sich ein ähnliches Bild, wobei die Interaktionsenergien für die Dimere hier bereits größer sind: Viermal Cluster *a* überschätzt den periodischen Wert um 0.04 kJ/mol und viermal Cluster *b* diesen um 0.05 kJ/mol. Die Interaktionsenergien von Methan im Cluster *a* bzw. *b* liegen 1.34 kJ/mol unter den PBE+D-Werten und werden teilweise durch die  $\Delta$ CCSD(T)-Korrektur der Dimere um 0.46 bzw. 0.45 kJ/mol zurückkorrigiert. Die Einzelbeiträge der zwei *a*-Dimere bei direktem Methan-Methan Kontakt in Abbildung 4.46 sind mit CCSD(T) 1.65 kJ/mol (Nachbarn), der vier nächsten Dimere 0.22 kJ/mol (für die nächsten Nachbarn) und der sechs weiteren Dimere 0.02 kJ/mol (für die übernächsten Nachbarn).

Die somit erhaltenen QM:QM:QM-Werte ergeben dann in der Summe 2.7 kJ/mol für die gesamte Methan-Methan Wechselwirkungsenergien in der *para*-Konfiguration und 3.9 kJ/mol für die *rot*-Konfiguration.

Die Relaxationsenergien der Oberfläche und des Methans für das isolierte Methan auf MgO ist mit PBE+D 0.15 und 0.23 kJ/mol, mit MP2/aug'-cc-pwC'V{T,Q}Z:PBE+D entsprechend 0.07 und 0.17 kJ/mol. Die Relaxationsenergie für beispielsweise Methan ergibt sich der Energiedifferenz zwischen dem Methan in der Gasphasengeometrie und dem Methan in der Oberflächengeometrie. Für die hohen Bedeckungen beträgt die Relaxation der Oberfläche in der *rot*-Konfiguration 0.26 kJ/mol und in der *para*-Konfiguration 0.38 kJ/mol, die Relaxation des Methans 0.20 kJ/mol (*rot*) und 0.18 kJ/mol (*para*) pro Methan. Da die Relaxationsenergie der Oberfläche mit PBE+D für das isolierte Methan um etwa 50 % und die des Methans um 33 % überschätzt wurde, skalieren wir die Einzelwerte der beiden hohen Bedeckungen: *rot* = 0.26x50 % + 4x0.20x66 % = 0.66 kJ/mol und *para* = 0.38x50 % + 4x0.18x66 % = 0.67 kJ/mol für jeweils vier Methan-Moleküle und somit 0.17 kJ/mol sowohl für die *rot*- als auch die *para*-Konfiguration.

**Tabelle 4.17: Die Wechselwirkungsenergien für Methan auf Magnesiumoxid, wobei alle Einzelkomponenten und deren Summe aufgelistet sind.  $\Delta_{L-R}$  MP2 ist die Korrektur, die hinzugefügt werden muss, da durch PBE+D2 die Dispersion unterschätzt wird (siehe Abbildung 4.40 und Gleichung (101)).<sup>H22</sup>**

CH <sub>4</sub>	R <sub>Mg-C</sub> (pm)	Wechselwirkung CH <sub>4</sub> -Oberfläche (kJ/mol)				Laterale WW	Relaxation	Summe
		PBE+D	MP2:PBE+D	$\Delta_{L-R}$ MP2	$\Delta$ CCSD(T)			
<i>iso</i>	310.3	11.81	9.79	1.95	1.40	-0.04	-0.24	<b>12.86</b>
<i>para</i>	310.4	10.42	8.40 <sup>a</sup>	1.95 <sup>b</sup>	1.40 <sup>b</sup>	2.66	-0.17	14.24
<i>rot</i>	310.4	10.55	8.53 <sup>a</sup>	1.95 <sup>b</sup>	1.40 <sup>b</sup>	3.84	-0.17	<b>15.56</b>

<sup>a</sup> Der Unterschied zur *para*- und *rot*-Konfiguration wurde durch PBE+D bestimmt. <sup>b</sup> Die Werte wurden durch das isolierte Methan abgeschätzt.

**Tabelle 4.18: Referenzwerte und frühere Rechnungen an Methan auf Magnesiumoxid.<sup>H22</sup>**

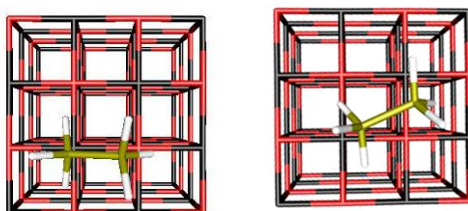
Modell	Methode	D <sub>e</sub> (kJ/mol)	R <sub>Mg-C</sub> (pm)
Einzelsschicht	Experiment <sup>a,430</sup>	15.3	
Einzelsschicht	Experiment <sup>a,431</sup>	16.0	
	Neutron Scattering <sup>431</sup>		330
periodisch	lokales MP2 <sup>334</sup>	9.2	300
Cluster/periodisch	MP2:PBE+D+ $\Delta$ CCSD(T) <sup>434</sup>	13.31	329

<sup>a</sup> Korrigiert für thermische Effekte und Nullpunktsschwingung.

Die letztlich für CH<sub>4</sub> auf MgO erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.17 zusammengefasst und können mit zwei experimentellen Referenzwerten in Tabelle 4.18 verglichen werden. Die Adsorptionsenergie liegt bei den Werten beider Experimente und ist anscheinend sehr genau bestimmt. Dies bedeutet, dass, wenn für die Berechnung der Adsorptionsenergien ähnliche Methoden zum Tragen kommen wie in den vorherigen Kapiteln, sehr genaue Ergebnisse erzielt werden können - mit dem Unterschied, dass sehr viel mehr Rechnungen durchgeführt werden müssen und sich dadurch der Fehlerbalken geringfügig erhöht.

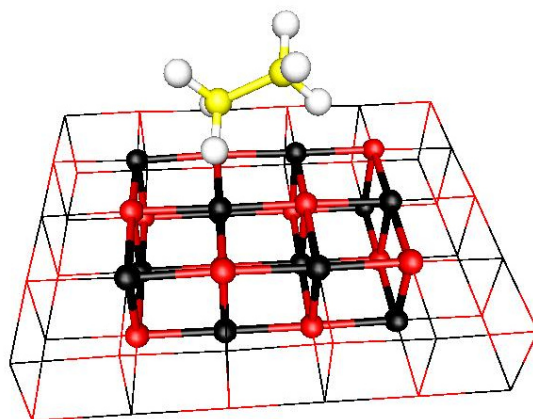
#### (4) $C_2H_6$ auf MgO: Niedrige Bedeckung<sup>H22</sup>

Als nächstes Molekül wird Ethan auf Magnesiumoxid untersucht: Hier ist ein Experiment bei hoher Bedeckung, als auch zwei LEED-Experimente<sup>446,447</sup> als Referenz vorhanden, bei denen die Struktur zusätzlich mit Lennard-Jones-Parametern optimiert wurde. In der dort gefundenen Geometrie ist ein Kohlenstoffatom, wie bei Methan, auf dem Magnesium-Atom fixiert. Das zweite Kohlenstoffatom ist, mit einem etwas größeren Abstand, in der Nähe eines weiteren Magnesium-Atoms zu finden. Das ist jedoch, wie unsere PBE+D2-Ergebnisse nahelegen (siehe Abbildung 4.47), ein lokales Minimum, das ca. 2 kJ/mol über dem globalen Minimum liegt, das eine Kohlenstoffatom über dem Magnesium-Atom sowie das andere über einem Sauerstoffatom.



**Abbildung 4.47:** Die zwei Konfigurationen von Ethan auf Magnesiumoxid. Die links berechnete Struktur ist das globale Minimum, die rechts vorgeschlagene Struktur das Lennard-Jones- bzw. experimentell ermittelte Minimum.<sup>H22</sup>

Da der Übergangszustand zwischen beiden Minima sehr niedrig ist- beispielsweise konnte für eine nicht-optimierte Oberfläche das lokale Minimum nicht gefunden werden- muss davon ausgegangen werden, dass Ethan im Experiment nahezu frei rotieren kann.



**Abbildung 4.48:** Die Einbettung, die für von Ethan auf Magnesiumoxid vorgenommen wird.<sup>H22</sup>

Für Ethan werden die gleichen Methoden verwendet, die schon für Methan Anwendung fanden: Die Geometrie wurde mit MP2/aug'-cc-pwC'V{Q,5}Z:PBE+D2, MP2/aug'-cc-pwC'V{Q,5}Z:HSE+D2, PBE+D2 und HSE+D2 periodisch optimiert (mit den gleichen Details wie im allgemeinen Teil (1) auf Seiten 146-148 beschrieben), wobei für die MP2-Struktur ein  $Mg_{12}O_{12}$ -Cluster ausgeschnitten werden musste, da das Molekül mehr Platz auf der Oberfläche einnimmt als Methan (siehe Abbildung 4.48). Die Differenz in der Dispersionsenergie für Methan bzw. Ethan für periodisches plane-wave PBE von 4.3 kJ/mol entspricht etwa dem Unterschied zwischen den Adsorptionsenergien von 4.0 kJ/mol.

Ohne Dispersion ist Ethan also weniger stark auf Magnesiumoxid gebunden als Methan. Vor allem für BLYP+D entspricht die Differenz in den Dispersionsenergien 6.9 kJ/mol, wobei sich die Adsorptionsenergien um 5.1 kJ/mol unterscheiden. Deshalb ist die Wechselwirkung von Ethan mit der Oberfläche noch stärker durch Dispersion dominiert.

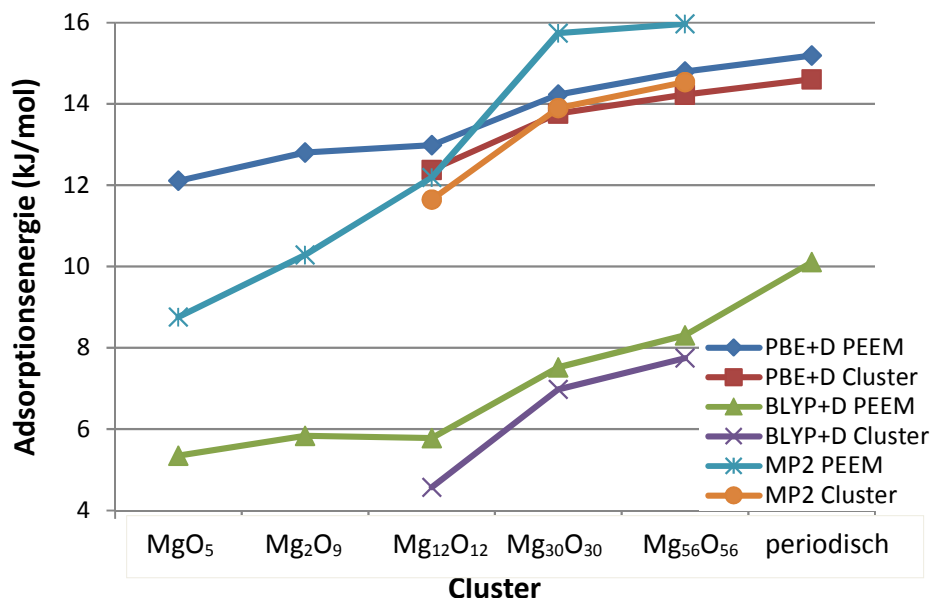


Abbildung 4.49: Das Verhalten von PBE+D2, BLYP+D2 und MP2 für C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>@MgO, ausgehend von kleinen Clustern bis zum periodischen mit plane-wave DFT berechneten Modell, mit der vorher erhaltenen MP2/PBE+D2-Struktur gerechnet. Alle Werte wurden analog derer in Abbildung 4.40 errechnet, mit dem Unterschied, dass dieses Mal die Clustergröße von MgO<sub>5</sub> über Mg<sub>2</sub>O<sub>9</sub> und Mg<sub>12</sub>O<sub>12</sub> zu Mg<sub>56</sub>O<sub>56</sub> geht. Beim ersten Cluster ist die Korrektur (analog zu derer in Abbildung 4.40 berechnet) 0.04 kJ/mol und beim zweiten Cluster 0.18 kJ/mol.<sup>H22</sup>

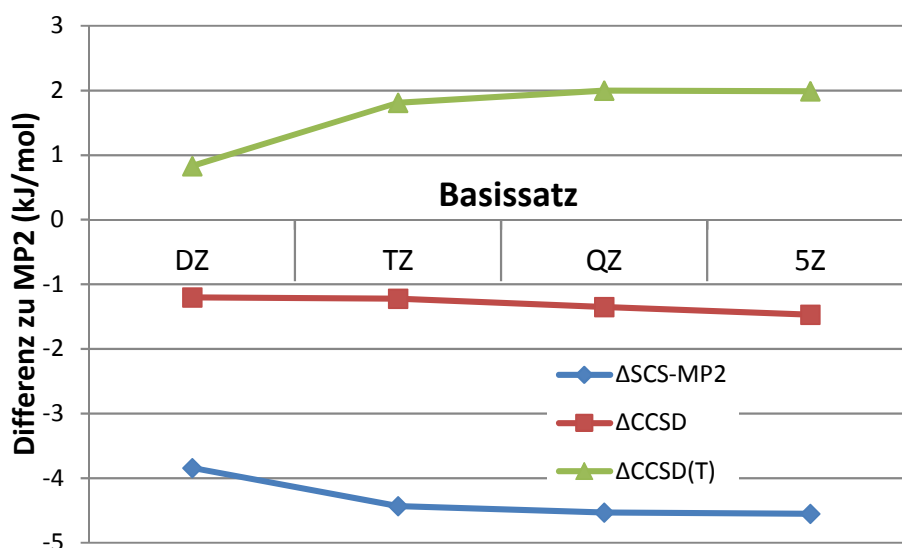


Abbildung 4.50: Differenz der Adsorptionsenergie zwischen MP2 und SCS-MP2, CCSD und CCSD(T) für eingebettetes C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>@MgO<sub>5</sub> für verschiedene aug'-cc-pw'cVXZ Basissätze auf der MP2/PBE+D2 Geometrie.<sup>H22</sup>



Wie im Fall von Methan überschätzt auch hier der  $Mg_{56}O_{56}$ -PEEM-Wert inklusive der restlichen PBE-Dispersion den periodischen Wert um 0.55 kJ/mol, während er für BLYP+D um 0.26 kJ/mol unterschätzt wird (Abbildung 4.49). Für PBE+D2 kommen wir auf eine langreichweitige Korrektur von 2.81 kJ/mol und für BLYP+D2 von 5.54 kJ/mol. Für MP2 einschließlich PBE-Dispersion für die Differenz zwischen dem periodischen plane-wave und dem  $Mg_{56}O_{56}$ -Wert ist dies 5.29 kJ/mol, einschließlich BLYP-Dispersion ist es 5.86 kJ/mol. Daher gehen wir von einem kombinierten MP2-Wert von  $5.4 \pm 0.5$  kJ/mol aus.

Der Korrekturterm zwischen CCSD(T) und MP2 in Abbildung 4.50 kann wegen der erhöhten Rechenzeit leider in diesem Fall nicht durch  $C_2H_6$  auf  $Mg_{12}O_{12}$  abgeschätzt werden, sondern lediglich durch die kleineren, eingebetteten  $MgO_5$ - und  $Mg_2O_9$ -Cluster:  $\Delta CCSD(T)$  beträgt für {Q,5}Z-basissatzextrapoliertes  $MgO_5$  1.98 kJ/mol, für {D,T}Z-basissatzextrapoliertes  $MgO_5$  2.21 kJ/mol und für {D,T}Z basissatzextrapoliertes  $Mg_2O_9$  2.29 kJ/mol. Die Relaxation wurde mit MP2/{T,Q}Z:PBE+D 0.34 kJ/mol für die Oberfläche auf 0.34 kJ/mol und Ethan auf 0.27 kJ/mol bestimmt.

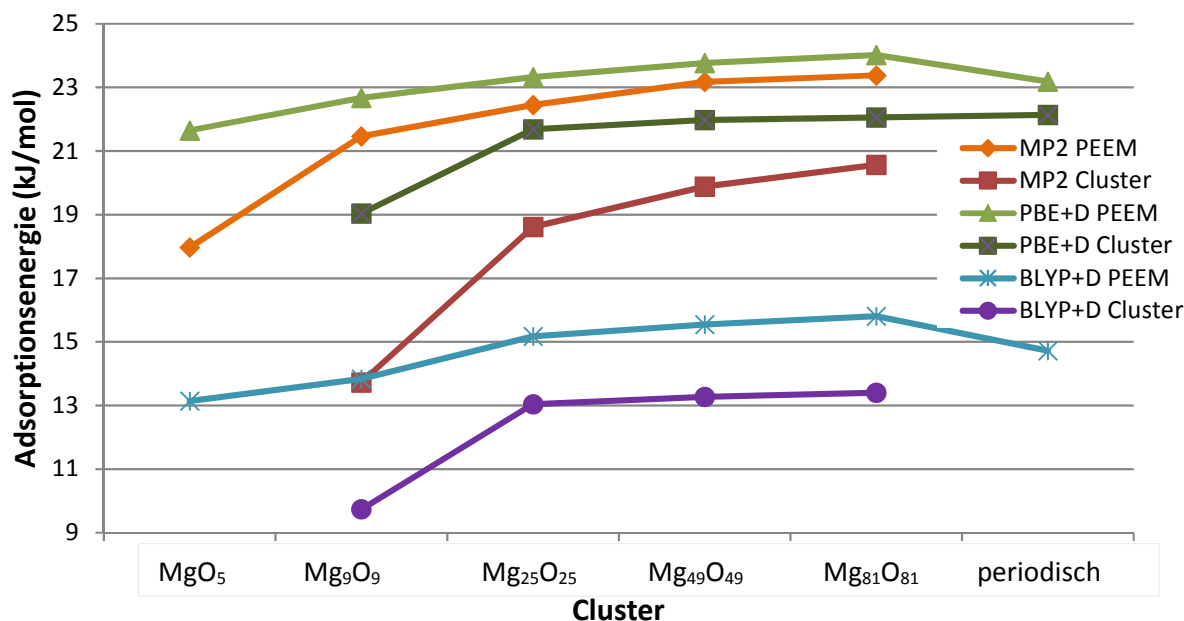
**Tabelle 4.19: Die Wechselwirkungsenergien für Ethan und Methan auf Magnesiumoxid, wobei alle Einzelkomponenten und deren Summe aufgelistet sind.** <sup>H22</sup>

		Wechselwirkung Ethan-Oberfläche (kJ/mol)						
iso	$R_{C-Mg}(pm)$	PBE+D	MP2:PBE+D	$\Delta_{L-R}(MP2)$	$\Delta CCSD(T)$	Lateral	Relaxation	Summe
$C_2H_6$	302.9	15.54	14.35	2.59	2.05	-0.18	-0.61	18.20
$CH_4$	310.3	11.81	9.79	1.95	1.40	-0.04	-0.24	12.86

In Tabelle 4.19 sind die Ergebnisse von Ethan zusammen mit denen von Methan gezeigt.

### **(5) CO auf MgO: Niedrige Bedeckung** <sup>H21</sup>

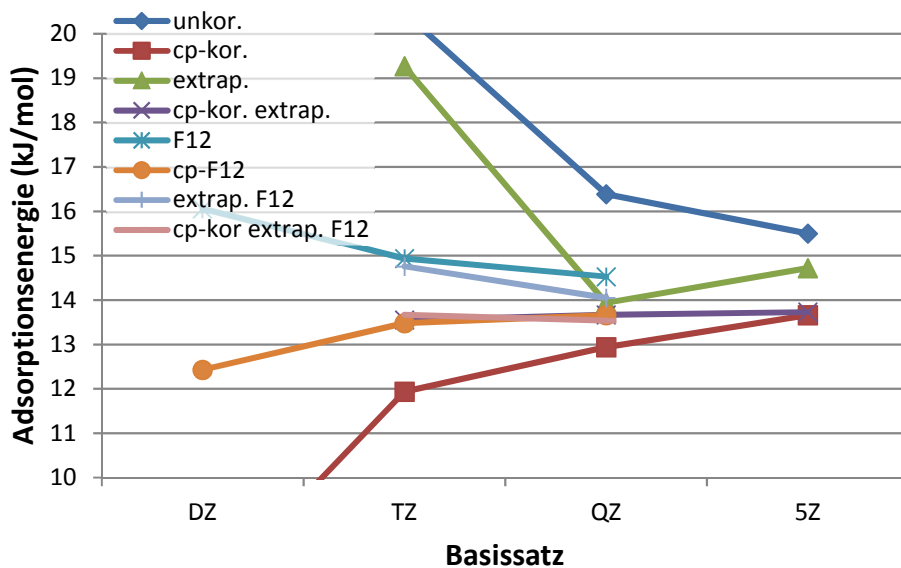
Als drittes System wurde die Adsorption von CO auf MgO untersucht. Kohlenmonoxid hat in den meisten Rechnungen eine Mg-C Distanz von 260 pm, <sup>435,437</sup> ergibt experimentelle <sup>433</sup> und theoretische Adsorptionsenergien <sup>435,437</sup> zwischen 12 und 13.6 kJ/mol (wenn wir die experimentellen Ergebnisse mit der Nullpunktsschwingung und den thermischen Effekten korrigieren) für eine niedrige Bedeckung. Dies ist sehr überraschend: CO besitzt mehr Elektronen als Methan und hat zusätzlich im adsorbierten Zustand ein induziertes Dipolmoment und freie Elektronenpaare, die mit der Oberfläche interagieren können. Daher müsste die Wechselwirkungsenergie größer als die von Methan sein, wahrscheinlich sogar größer als die von Ethan.



**Abbildung 4.51:** Das Verhalten von PBE+D2, BLYP+D2 und MP2 für CO@MgO, ausgehend von kleinen Clustern bis zum periodischen mit plane-wave DFT berechneten Modell, mit der vorher erhaltenen MP2/PBE+D2-Struktur gerechnet. Alle Werte wurden analog derer in Abbildung 4.40 errechnet. Beim ersten Cluster ist die Korrektur (analog zu derer in Abbildung 4.40 berechnet) 0.11 kJ/mol und beim zweiten Cluster 0.26 kJ/mol.<sup>H21</sup>

Die cp-korrigierte MP2/aug'-cc-pwC'V{Q,5}Z:PBE+D2-Adsorptionsenergie für Mg<sub>9</sub>O<sub>9</sub> bestätigt dies mit 15.73 kJ/mol, wobei hier jedoch noch keine weiteren Korrekturen vorgenommen wurden. Vor allem die langreichweitige Korrektur von MP2 weicht sehr stark von den Werten der Dichtefunktionalmethode ab. CO hat, im Gegensatz zu Methan, bei dem der Anteil der Dispersion an der PBE-Wechselwirkungsenergie 85% beträgt, lediglich einen Dispersionsanteil von 30%. Für Ethan beträgt der Anteil der Dispersion an der PBE-Wechselwirkungsenergie 90%: Wir haben es bei CO auf MgO also viel mehr mit einer induktiven Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche zu tun. Dies ist der Grund, weshalb DFT im Vergleich zu MP2 die langreichweitige Korrektur weit unterschätzt, wie in Abbildung 4.51 gezeigt wird (die Korrektur ist der Wert von Mg<sub>81</sub>O<sub>81</sub> minus dem von Mg<sub>9</sub>O<sub>9</sub>).

Auf der anderen Seite ist die Tendenz, bei der PEEM-Einbettung zu überpolarisieren und den periodischen Wert zu überschätzen, bei DFT weitaus ausgeprägter: PBE+D2 (Mg<sub>81</sub>O<sub>81</sub>+ΔDisp(per.-Mg<sub>81</sub>O<sub>81</sub>), wobei die Energie, die über Mg<sub>81</sub>O<sub>81</sub> hinausgeht mit der periodischen Dispersionskorrektur abgeschätzt wurde) überschätzt den periodischen plane-wave Wert um 1.27 kJ/mol und BLYP+D2 (Mg<sub>81</sub>O<sub>81</sub>+ΔDisp(per.-Mg<sub>81</sub>O<sub>81</sub>)) diesen um 1.77 kJ/mol. Im Vergleich dazu ist die langreichweitige Korrektur für PBE+D2 4.15 und für BLYP+D2 4.98 kJ/mol. MP2 andererseits gibt Werte von 10.09 kJ/mol (inklusive PBE-Dispersion, periodisch - Mg<sub>81</sub>O<sub>81</sub>) und 10.33 kJ/mol (inklusive BLYP-Dispersion, periodisch - Mg<sub>81</sub>O<sub>81</sub>). Wenn wir annehmen, dass MP2 den periodischen Wert ähnlich überschätzt wie PBE+D oder BLYP+D, erhalten wir eine langreichweitige MP2-Korrektur von 9.3 ±1.0 kJ/mol, wobei aber die Werte des in Abbildung 4.51 berechneten Mg<sub>81</sub>O<sub>81</sub>-Clusters 6.8 kJ/mol und des eingebetteten Clusters 9.7 kJ/mol ohne weitere Korrekturen betragen.



**Abbildung 4.52: Basissatzkonvergenz für CO@MgO von MP2 für Mg<sub>9</sub>O<sub>9</sub>, wobei die MP2:PBE+D2-Struktur verwendet wurde.<sup>H21</sup>**

Um sicher zu stellen, dass cp-korrigiertes MP2 für den Mg<sub>9</sub>O<sub>9</sub>-Cluster Energien am Basissatzlimit liefert, ist die Basissatzkonvergenz für CO@MP2 in Abbildung 4.52 aufgetragen. Wie für die DFT-Energien in Abbildung 4.41 und ungleich der wasserstoffbrückengebundenen Systeme in Kapitel 4.1.1 stimmen hier die cp-korrigierten Werte besser mit dem Basissatzlimit überein als die nicht cp-korrigierten Werte.

Hier wurden zusätzlich zu den Basissatzextrapolationen auch  $f_{12}$ -Rechnungen auf der MP2:PBE+D2-Struktur durchgeführt. Für diese wurden für Magnesium ein cc-pCVXZ- $f_{12}$ -Basissatz<sup>448</sup> und ein aug-cc-pVXZ- Basissatz für Sauerstoff und Kohlenstoff zusammen mit den dafür entwickelten Auxiliärbasen verwendet.<sup>449,450</sup> In den extrapolierten  $f_{12}$ -Energien wurde die Korrelationsenergie mit  $l^{-7}$  extrapoliert und die CABS-unkorrigierte Hartree-Fock Energie mit  $l^{-5}$ .<sup>86</sup>

Die cp-korrigierten  $f_{12}$ -Werte mit einem triple- $\zeta$ - und quadruple- $\zeta$ -Basissatz, die cp-korrigierten, extrapolierten {D,T}Z- und {T,Q}Z- $f_{12}$ -Werte, der cp-korrigierte quintuple- $\zeta$ -Basissatz, die cp-korrigierten, extrapolierten aug'-cc-pwC'{D,T}Z-, {T,Q}-Z und {Q,5}Z-Werte ergeben sämtlich ähnliche Energien von  $13.63 \pm 0.1$  kJ/mol, wobei hier sehr wahrscheinlich das Basissatzlimit liegt. Von den unkorrigierten {T,Q}Z-Werten zu {Q,5}Z steigt die Energie wieder an. Das war auch für die aug'-Basissätze für DFT in Abbildung 4.41 zu beobachten und scheint auf die Vernachlässigung der diffusen Funktionen für einen Teil der Atome zurückzuführen zu sein.

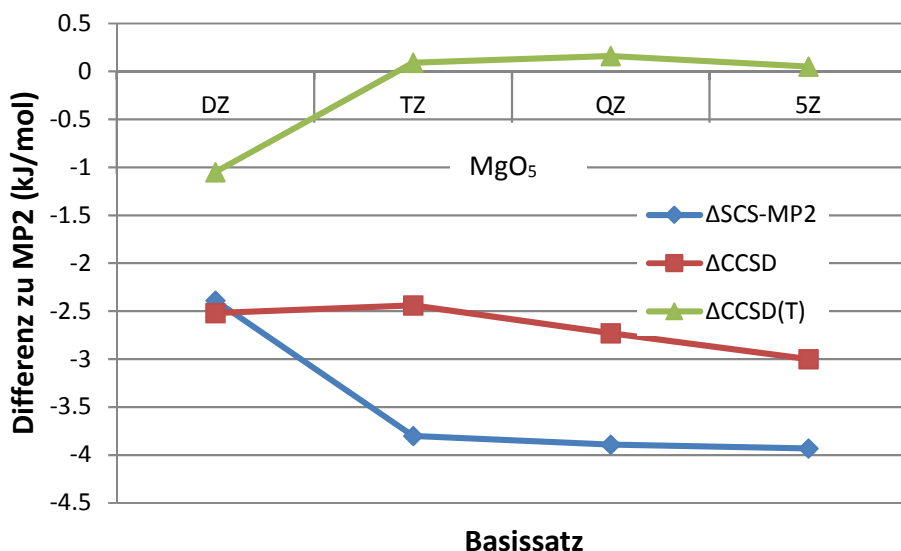


Abbildung 4.53: Differenz zwischen MP2 und SCS-MP2, CCSD und CCSD(T) für eingebettetes CO auf  $\text{MgO}_5$  für verschiedene aug'-cc-pwC'VXZ-Basissätze auf der MP2/PBE+D2-Geometrie. <sup>H21</sup>

Auch die Coupled-Cluster-Korrektur auf MP2 wurde eingehend untersucht: Wie für  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  ändern sich diese Korrekturen ab einem triple- $\zeta$ -Basissatz für  $\text{MgO}_5$  nur noch sehr geringfügig (Abbildung 4.53), wobei MP2 und CCSD(T) für CO auf MgO nahezu perfekt übereinstimmen.

Dieses Bild setzt sich fort, wenn die Korrektur für größere eingebettete Cluster (Abbildungen 4.54 und 4.56) berechnet wird:

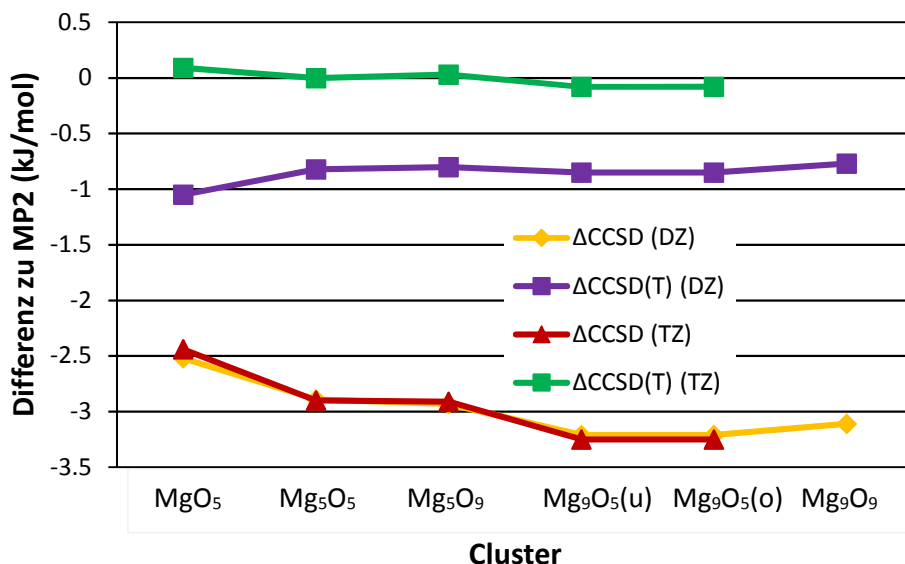
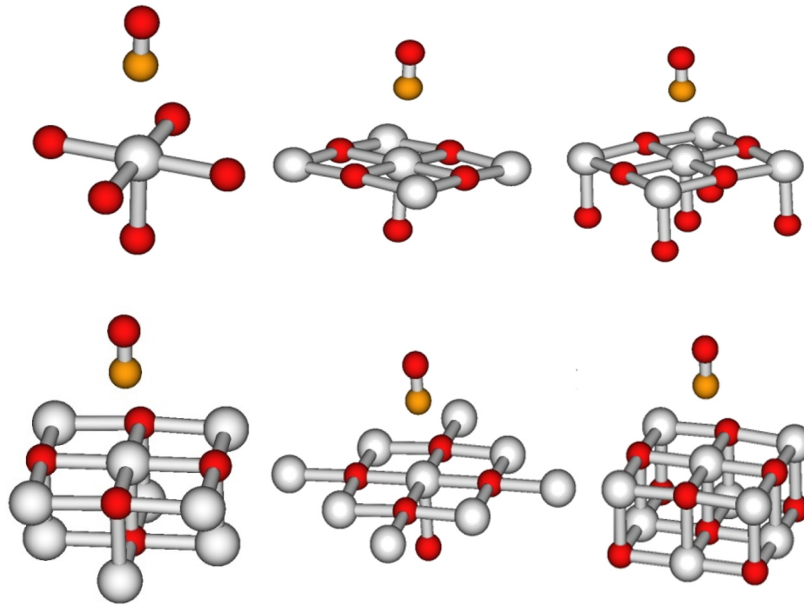


Abbildung 4.54: Differenz zwischen MP2, CCSD und CCSD(T) für eingebettete Cluster für verschiedene aug'-cc-pwC'VXZ-Basissätze auf der MP2/PBE+D2-Geometrie. <sup>H21</sup>



**Abbildung 4.55:** Die eingebetteten Strukturen für Abbildung 4.54, MgO<sub>5</sub> [links oben], Mg<sub>5</sub>O<sub>5</sub> [Mitte oben], Mg<sub>9</sub>O<sub>9</sub> [rechts oben], Mg<sub>9</sub>O<sub>5</sub> (u) [links unten], Mg<sub>9</sub>O<sub>5</sub> (o) [Mitte unten] und Mg<sub>5</sub>O<sub>9</sub> [rechts unten].<sup>H21</sup>

Die CCSD(T)-Korrektur verhält sich nahezu konstant über die Clustergröße, das sowohl für den double- $\zeta$ - als auch für den triple- $\zeta$ -Basissatz. Deshalb ist die Korrektur als konstant anzusehen, sehr wahrscheinlich über alle Systeme.

Die Relaxationsenergie wiederum ist für das Einzelmolekül CO mit 0.03 kJ/mol sehr klein (da CO die stärkste bekannte chemische Bindung besitzt), dafür aber die der Oberfläche mit 1.18 kJ/mol umso größer. Auch das weist darauf hin, dass die Adsorptionsenergie von CO auf MgO größer ist als die von Methan oder Ethan.

**Tabelle 4.20:** Die Wechselwirkungsenergien für CO auf Magnesiumoxid in kJ/mol, wobei alle Einzelkomponenten und deren Summe aufgelistet sind.<sup>H21</sup>

	Wechselwirkung CO-Oberfläche (kJ/mol)							
R <sub>Mg-C</sub> (pm)	PBE+D	MP2:PBE+D	$\Delta_{L-R}$ MP2	$\Delta_{CCSD(T)}$	Lateral	Relaxation	Summe	
247.9	23.31	17.51	5.15	-0.15	-0.02	-1.21	<b>21.28</b>	

In der Summe wird eine Adsorptionsenergie von 21.3  $\pm$  1 kJ/mol in Tabelle 4.20 erreicht, ein Wert, der von dem ursprünglichen experimentellen Wert für eine niedrige Bedeckung von 13.6 kJ/mol um 7.7 kJ/mol abweicht. Unser aussagekräftigster CCSD(T)-Einzelwert ist der für den Mg<sub>5</sub>O<sub>9</sub> (o)-Cluster aus Abbildung 4.45, der das eindrucksvoll unterstreicht, denn dieser Wert alleine beträgt bereits 22.04 kJ/mol, wenn eine aug'-cc-pC'V{D,T}Z-Basissatzextrapolation verwendet wird. Hier gehen wir davon aus, dass die PEEM überpolarisiert und dieser Wert den periodischen Wert sogar überschätzt.

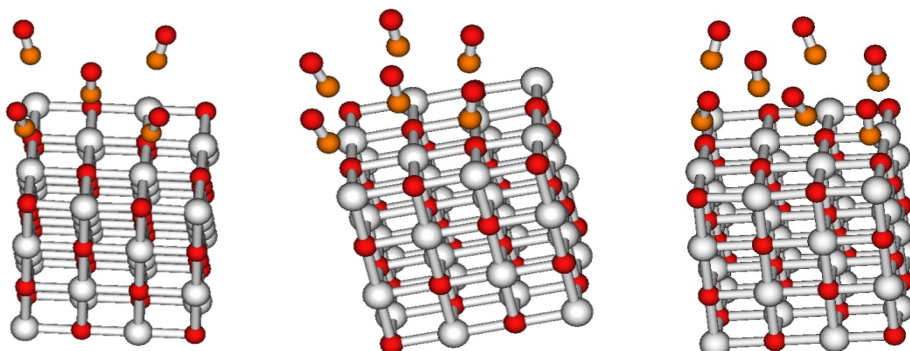
Als Folge dieser neuen Befunde wurden die experimentellen Daten neu analysiert und die experimentelle Energie auf 17.3  $\pm$  2.3 kJ/mol korrigiert.<sup>451</sup> Dennoch ist selbst dieser korrigierte Wert

außerhalb unseres CCSD(T)-Wertes und sehr wahrscheinlich auch außerhalb der Fehlergrenzen. Bevor wir jedoch weiter unten versuchen, die Ursachen dessen zu ergründen, wollen wir die unterschiedlichen, früher berechneten Adsorptionsenergien mit verschiedenen Methoden in Tabelle 4.21 diskutieren, da in vorherigen Arbeiten die niedrige experimentelle Energie als Referenz genommen wurde. In Referenz 439 wurde dieser experimentelle Wert beispielsweise verwendet, um D3 neu zu D3\* zu reparametrisieren, wobei die Adsorptionswerte von 26.7 auf 15.8 kJ/mol und von 31.9 auf 17.2 kJ/mol reparametrisiert wurden. Die Funktionale von Truhlar M06, M06-2X und M06-HF,<sup>452</sup> für schwache Wechselwirkungen parametrisiert, ergeben Interaktionsenergien von etwa 38 (M06-2X)-45 kJ/mol (M06) für einen Mg<sub>25</sub>O<sub>25</sub> Cluster. Ein Fehler von nahezu 100% und mehr als 20 kJ/mol lässt darauf schließen, dass diese Methoden für intermolekulare Wechselwirkungen eher ungeeignet sind. B3LYP+D\* und eingebettetes CEPA wiederum unterschätzen den neuen experimentellen Wert.

**Tabelle 4.21: Die neue experimentelle Adsorptionsenergie von CO auf MgO zusammen mit der hier erhaltenen Energie und verschiedenen, zuvor verwendeten Methoden.**<sup>H21</sup>

CO	Methode	D <sub>e</sub> (kJ/mol)	Abstand Mg-C (pm)
Modell	Experiment <sup>451</sup>	<b>17.3</b>	
Modell	Experiment <sup>453</sup>	<b>20.6</b>	
Modell	Experiment <sup>454</sup>	<b>20.0</b>	
eingebettet	MP2/{Q,5}Z:PBE+D2+ΔCCSD(T)	<b>21.3</b>	<b>248</b>
periodisch (PAW)	revPBE+D3 <sup>439</sup>	26.7	240
Periodisch (PAW)	revPBE+D3* <sup>439</sup>	15.8	245
Periodisch (PAW)	revPBE+D3(BJ) <sup>439</sup>	31.9	240
Periodisch (PAW)	revPBE+D3*(BJ) <sup>439</sup>	17.2	247
Cluster(Mg <sub>25</sub> O <sub>25</sub> )	M06/TZ <sup>438</sup>	53.1 (38.1) <sup>a</sup>	
Cluster(Mg <sub>25</sub> O <sub>25</sub> )	M06-2X/TZ <sup>438</sup>	42.3 (27.6) <sup>a</sup>	
Cluster(Mg <sub>25</sub> O <sub>25</sub> )	M06-HF/TZ <sup>438</sup>	48.1 (33.5) <sup>a</sup>	
Periodisch	B3LYP+D*/QZV2P <sup>436</sup>	15.8	249
PEEM-Eingebettet	CEPA <sup>437</sup>	12.0	259
eingebettet	MP2/cbs:B3LYP <sup>435</sup>	12.7	260

<sup>a</sup> Die Werte in Klammern sind counterpoise-korrigiert.



**Abbildung 4.56: Hohe Bedeckungszahlen von CO auf MgO mit 5, 6, und 7 CO-Molekülen auf einer 4x4-Oberfläche. Während die Abstoßung von 5 und 6 CO-Molekülen bewirkt, dass sich die CO-Moleküle voneinander wegdrehen, ist dies bei voller Bedeckung nicht möglich (*unveröffentlicht*).**

### **(6) CO auf MgO: Hohe Bedeckung**

In den bislang diskutierten Berechnungen wurde immer von einem einzelnen CO auf MgO ausgegangen, wobei ein CO pro Einheitszelle, in der 4x4x4 MgO-Einheiten verwendet wurden (siehe Abbildungen 4.37 und 4.56). Dies war ausreichend, da die CO-CO- Wechselwirkung von CO auf 6x6x4 MgO-Einheiten weniger als 0.01 kJ/mol ist (hier wurden wieder die gleichen Details wie in Sektion (1) verwendet). Eine mögliche Erklärung des ersten experimentellen Wertes von 17.3 kJ/mol und der damit verbundenen Abweichung ist, dass eine höhere Bedeckung als die eines Einzelmoleküls auf MgO gemessen wurde. Hierzu wurden in Tabelle 4.19 verschiedene Bedeckungen von CO auf MgO auf PBE+D2-Niveau untersucht. Insgesamt sind auf der 4x4x4-Oberfläche (siehe Abbildung 4.56) 8 freie Magnesiumatome, was wiederum bedeutet, dass eine Bedeckung mit 8 CO-Molekülen einer vollen Bedeckung entspricht.

**Tabelle 4.22: Adsorptionsenergien bei verschiedenen Bedeckungen von CO auf MgO in kJ/mol. Gelistet ist jeweils die Adsorptionsenergie des darauffolgenden Kohlenstoffmonoxids, also  $E = E_{\text{ads}}(n) - E_{\text{ads}}(n-1)$  (mit  $n = \text{Anzahl der Moleküle}$ ) berechnet für eine 4x4x4 Elementarzelle mit PBE+D2 (unveröffentlicht).**

# CO-Moleküle	1	2	3	4	5	6	7	8
Bedeckung $\Theta$	1/8	1/4	3/8	1/2	5/8	3/4	7/8	1
4x4x4	23.81	22.82	22.59	22.95	26.23	16.14	5.24	-25.96

Da die PBE+D2-Adsorptionsenergie aufgrund der Fehlerkompensation überraschenderweise ziemlich nahe an der besten erhaltenen Adsorptionsenergie liegt, besteht die Möglichkeit, dass auch höhere Bedeckungszahlen mit PBE+D2 gut beschrieben werden: Die ersten vier CO-Moleküle, die alle in einem Abstand, wie in Abbildung 4.56 gezeigt, bis zu einer Bedeckung von 1/2 voneinander abgesetzt wurden, haben eine recht ähnliche Adsorptionsenergie. Das fünfte CO-Molekül, das quadratisch flächenzentriert über der Oberfläche positioniert ist, kann dadurch, dass sich die äußeren vier CO-Moleküle wegdrehen, sogar noch stärker gebunden werden als die vorherigen. Das sechste Molekül ist schwächer gebunden, da die einzelnen CO-Moleküle sich nicht mehr um 45°, sondern nur noch um 90° wegdrehen können; das siebte CO ist nur noch sehr schwach und das achte gar nicht mehr gebunden. Dies lässt darauf schließen, dass möglicherweise eine höhere Bedeckung von CO, als zuvor angenommen vorliegt, vor allem, da sich die einzelnen CO-Moleküle keinesfalls abstoßen, sondern im Gegenteil sogar anziehen. Die Annahme, dass eine höhere Bedeckung vorlag, wurde von einem der Experimentatoren später bestätigt.<sup>a</sup> Wir haben es von daher mit zwei gegenteiligen Effekten zu tun: Der Abstoßung der parallelen CO-Moleküle durch das induzierte Dipolmoment, und der Anziehung durch die Dispersion.

### **(7) CO auf NaCl<sup>H23</sup>**

Als letztes Adsorbat in diesem Kapitel wurde CO auf NaCl berechnet. Ein besonderer Schwerpunkt liegt hier auf hohen Bedeckungen und der Berechnung von harmonischen Schwingungsfrequenzen.

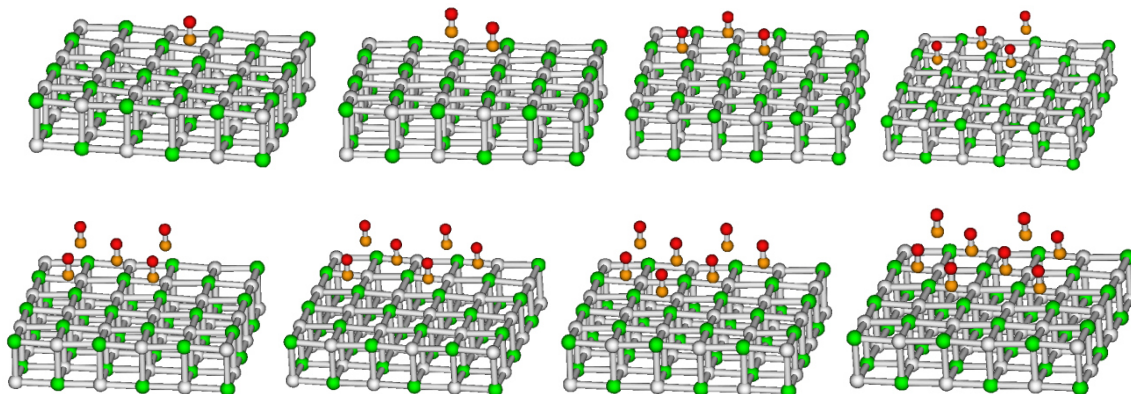
<sup>a</sup> Martin Sterrer, private Kommunikation.

**Tabelle 4.23: Adsorptionsenergien bei verschiedenen Bedeckungen von CO auf NaCl in kJ/mol. Gelistet ist jeweils die Adsorptionsenergie des darauffolgenden Kohlenstoffmonoxids, also  $E = E_{\text{ads}}(n) - E_{\text{ads}}(n-1)$  berechnet für eine  $4 \times 4 \times 4$  Elementarzelle mit PBE+D2. <sup>H23</sup>**

# CO-Moleküle	1	2	3	4	5	6	7	8
Bedeckung $\Theta$	1/8	1/4	3/8	1/2	5/8	3/4	7/8	1
$4 \times 4 \times 4$	22.0	22.3	22.2	22.2	22.1	22.5	22.5	22.4

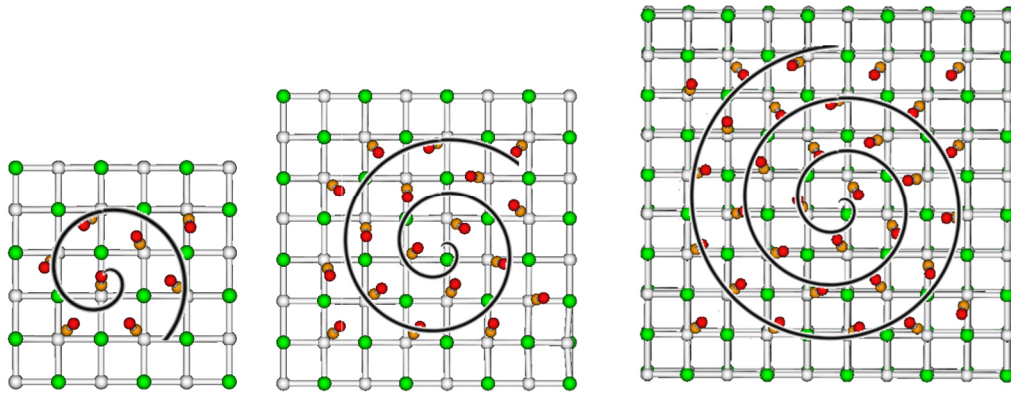
Wie beim MgO kann CO auf NaCl eine hohe Bedeckung besitzen (Tabelle 4.23): Die volle Bedeckung von NaCl von eins hat eine höhere Adsorptionsenergie als die geringe Bedeckung von 1/8, ebenso wie CO auf MgO eine sehr ähnliche Adsorptionsenergie bei einer Bedeckung von 5/8 wie bei der geringen Bedeckung von 1/8 besitzt. Obwohl die Adsorptionsenergie von CO auf NaCl der von CO auf MgO sehr ähnlich ist (22.0 im Vergleich zu 23.8 kJ/mol nach periodischen PBE+D2 Rechnungen in Tabellen 4.22 und 4.23), ist die Dispersion, wenn durch den D2-Term ermittelt, von CO auf NaCl mit 10.5 kJ/mol im Vergleich zu 7.2 kJ/mol (für CO auf MgO), größer. Die PBE+D3 (21.3), als auch die RPBE+D2 (23.0), RBE+D3 (23.1) und PBE0+D3 (21.6 kJ/mol)- Werte liegen im selben Bereich.

Die NaCl-Oberfläche mit einer immer größer werdenden Anzahl von adsorbierten CO-Molekülen ist in Abbildung 4.57 gezeigt, wobei ab jetzt lediglich zwei NaCl-Schichten auf einer relativ großen  $6 \times 6$ -Oberfläche verwendet wurden. In Bezug auf die CO-Frequenzen spielten die weiteren, tieferen Schichten keine Rolle. Auch ist es durch diese Modelle möglich, Cluster und periodische Rechnungen miteinander zu vergleichen, da der Abstand von CO-Molekülen zu den eigenen periodischen Bildern (im periodischen Modell) relativ groß ist.



**Abbildung 4.57: Bis zu acht CO-Moleküle auf einer  $6 \times 6 \times 2$  NaCl-Oberfläche Natriumatome sind hier in grau, Chloratome in grün, Kohlenstoffatome in orange und Sauerstoffatome in rot. Für die verwendeten Modelle für mehr als ein CO-Molekül gibt es mehrere Möglichkeiten, wobei die höchste Adsorptionsenergie erzielt wird, wenn diese diagonal zueinander angeordnet sind (bei der Bedeckung von 2 CO-Molekülen gut erkennbar). <sup>H23</sup>**

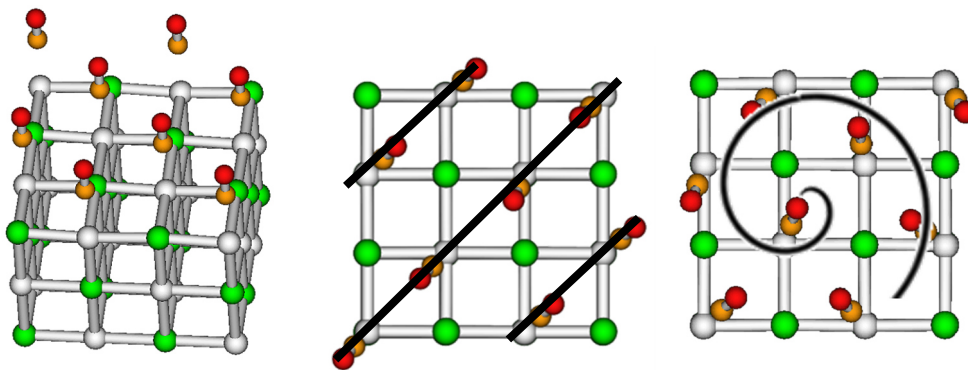




**Abbildung 4.58: Minimumsstrukturen für acht CO-Moleküle auf einer 6x6x2-Oberfläche, für 18 CO-Moleküle auf einer 8x8x2-Oberfläche und für 32 CO-Moleküle auf einer 10x10x2 NaCl Oberfläche mit einem Clusteransatz mit PBE+D3/aug-pc-1 gerechnet. Die Orientierungen ähneln Spiralen.**<sup>H23</sup>

Wenn die erste Schicht der Oberfläche gemeinsam mit den CO-Molekülen periodisch optimiert wird, bleiben die CO-Moleküle in allen Fällen in paralleler Position. Wenn jedoch im Cluster-Modell optimiert wird, erhalten wir ein anderes, globales Minimum mit nicht-parallelen CO-Molekülen. Dies ist für den Fall höchster Bedeckung und verschiedene Clustergrößen in Abbildung 4.58 gezeigt. Dort könnte es lediglich sich um einen Randeffect handeln: Zu diesem Zweck wurden die im Cluster optimierten Strukturen in das periodische Modell übertragen, wobei sie in allen Fällen wieder eine niedrigere Energie als die Strukturen mit den parallelen CO-Molekülen aufweisen, was bedeutet, dass es sich nicht um einen Randeffect handelt.

Die dritte Phase ist die antiparallele Phase in Abbildung 4.59. Diese liegt laut PBE+D2 Berechnungen 1.75 kJ/mol pro CO-Molekül unter der parallelen Anordnung. Die spiralförmige Phase ist mit 1.50 kJ/mol pro CO-Molekül ebenfalls stabiler als die parallele Phase.



**Abbildung 4.59: Die drei Phasen von CO auf einer 4x4x3 NaCl Einheitszelle: Parallel (links), antiparallel (Mitte) und spiralförmig (rechts).**<sup>H23</sup>

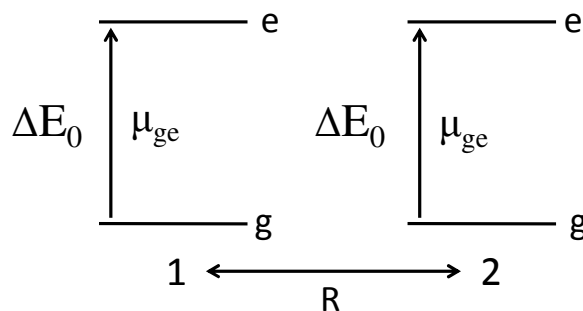
Dies deckt sich insoweit mit den experimentellen Ergebnissen,<sup>455-458</sup> als dass bislang die parallele Phase auf NaCl als Hochtemperaturphase (aufgrund der Schwingungen des CO-Moleküls bei höheren Temperaturen) und die antiparallele als Tieftemperaturphase beschrieben wurde. Der Phasenübergang wurde experimentell bei 30 Kelvin ermittelt. Wir gehen jedoch davon aus, dass auch die spiralförmige Phase bei niedrigen Temperaturen eine Rolle spielt, speziell, wenn Entropie- und Randeffecte eine Rolle spielen sollten.

Das führt für CO auf NaCl zu einem anderen Focus: Da CO sehr wahrscheinlich mit einer hohen Bedeckungszahl auf NaCl (im Gegensatz zu MgO) vorliegt, können und werden die einzelnen Molekülschwingungen miteinander in Wechselwirkung treten. Diese könnten es möglich machen, die verschiedenen Phasen in Abbildung 4.59 experimentell voneinander zu unterscheiden.

### (8) CO-CO Interaktion

Die sich daraus ergebene Davydov-Aufspaltung kann in erster Näherung durch ein Dimermodell beschrieben werden. Dies ist insofern von Bedeutung, als dass, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben wird, CO (wie auch NO) häufig auf Oberflächen aufgetragen wird, um den einhergehenden Frequenzshift zu bestimmen. Diese Frequenzveränderung, die das Molekül durch die Oberfläche erfährt, kann dann experimentell ermittelt werden, um die chemische Umgebung des CO bzw. NO-Moleküls zu ermitteln.<sup>459-461</sup> Diese Methode wird gerne bei Katalysatoren eingesetzt, um dort das aktive Zentrum zu bestimmen. CO wird deshalb häufig verwendet, da es sehr inert ist (es besitzt die stärkste chemische Bindung), eine sehr hohe IR-Aktivität besitzt und zusätzlich mit ionischen Oberflächen durch das (durch diese Oberflächen hervorgerufene) Dipolmoment Wechselwirkungen eingehen kann.

Hier gehen wir von einem Dimer-Modell aus, wobei zwei CO-Moleküle in einem bestimmten Abstand R voneinander entfernt sind (Abbildung 4.60):



**Abbildung 4.60:** Schema für die Anregung der Grundschiwingung ( $g \triangleq v=0, e \triangleq v=1$ ) zweier CO-Moleküle 1 und 2 im Abstand R. Die Anregungsenergie  $\Delta E_0$  eines isolierten Monomers ist gleich der Anregungsenergie von g nach e mit dem Übergangsdipolmoment  $\mu_{ge} = \mu_{eg}$ .<sup>H23</sup>

Wenn diese beiden Zustände miteinander koppeln, kann man einen gekoppelten Hamilton-Operator aufstellen, wobei verschiedene Näherungen gemacht werden müssen, so dass keine Überlappung zwischen den einzelnen Wellenfunktionen, als auch keine Zwei-Exzitonenzustände berücksichtigt werden müssen. Der Grundzustand der Energie ist somit:

$\langle \Psi_{gg}   \hat{H}   \Psi_{gg} \rangle = \langle \Psi_{gg}   \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12}   \Psi_{gg} \rangle = 2E_g + \langle \Psi_{gg}   \hat{V}_{12}   \Psi_{gg} \rangle = 2E_g + D_{gg}$	(140)
--	-------

Hierbei ist  $D_{gg}$  die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen beiden Zuständen, die durch den Störterm  $\hat{V}_{12}$  hervorgerufen wird und  $\Psi_{gg}$  ist die Wellenfunktion des Grundzustandes. Für die beiden angeregten Zustände gilt mit den gleichen Näherungen, wobei beim Grundzustand die Aufspaltung vernachlässigt wird (und werden kann, wie wir später sehen werden). Wenn wir den Hamilton-Operator und die Wellenfunktionen  $\Psi_{eg}$  der Anregung von g nach e betrachten, erhalten wir den Term der Anregungsenergie, der die Davydov-Aufspaltung verursacht.

Die Gesamtwellenfunktion errechnet sich dann aus der Summe der beiden Anregungen bzw. aus deren Differenz, was anschaulich bedeutet, dass beide CO-Schwingungen entweder in Phase oder in Gegenphase oszillieren. Dies ergibt dann die Anregungsenergie  $E_+$  als auch  $E_-$ , wobei Doppelanregungen vernachlässigt wurden.

$H_E = \begin{pmatrix} \langle \Psi_{eg}   \hat{H}   \Psi_{eg} \rangle & \langle \Psi_{eg}   \hat{H}   \Psi_{ge} \rangle \\ \langle \Psi_{ge}   \hat{H}   \Psi_{eg} \rangle & \langle \Psi_{ge}   \hat{H}   \Psi_{ge} \rangle \end{pmatrix}$ $ \Psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ \Psi_{eg}\rangle +  \Psi_{ge}\rangle]$ $ \Psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ \Psi_{eg}\rangle -  \Psi_{ge}\rangle]$ $E_+ = \langle \Psi_+   \hat{H}   \Psi_+ \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_{eg} + \Psi_{ge}   \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12}   \Psi_{eg} + \Psi_{ge} \rangle$ $= \frac{1}{2} [\langle \Psi_{eg}   \hat{H}_1   \Psi_{eg} \rangle + \langle \Psi_{eg}   \hat{H}_2   \Psi_{eg} \rangle + \langle \Psi_{eg}   \hat{V}_{12}   \Psi_{eg} \rangle + \langle \Psi_{eg}   \hat{H}_1   \Psi_{ge} \rangle$ $+ \langle \Psi_{eg}   \hat{H}_2   \Psi_{ge} \rangle + \langle \Psi_{eg}   \hat{V}_{12}   \Psi_{ge} \rangle + \langle \Psi_{ge}   \hat{H}_1   \Psi_{eg} \rangle + \langle \Psi_{ge}   \hat{H}_2   \Psi_{eg} \rangle$ $+ \langle \Psi_{ge}   \hat{V}_{12}   \Psi_{eg} \rangle + \langle \Psi_{ge}   \hat{H}_1   \Psi_{ge} \rangle + \langle \Psi_{ge}   \hat{H}_2   \Psi_{ge} \rangle + \langle \Psi_{ge}   \hat{V}_{12}   \Psi_{ge} \rangle]$ $= \frac{1}{2} [2E_e + 2E_g + D_{eg} + D_{ge} + \langle \Psi_{eg}   \hat{V}_{12}   \Psi_{ge} \rangle + \langle \Psi_{ge}   \hat{V}_{12}   \Psi_{eg} \rangle]$	(141)
---	-------

$E_-$  wird ähnlich wie  $E_+$  berechnet, wobei beide angeregten Zustände vom Splitting-Parameter  $\Delta$  abhängig sind, der wiederum näherungsweise durch den Abstand  $\vec{R}$  der beiden Moleküle und das Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{eg}$  vom Grundzustand in den angeregten Zustand dargestellt werden kann. Im sogenannten Punkt-Dipol-Modell und wenn  $D_{ge}=D_{eg}$  ist, ergibt sich:

$E_+ = E_e + E_g + D_{ge} + \langle \Psi_{ge}   \hat{V}_{12}   \Psi_{eg} \rangle = E_e + E_g + D_{ge} + \Delta$ $E_- = E_e + E_g + D_{ge} - \Delta$ $\Delta = \frac{\vec{\mu}_{eg}^{(1)} \cdot \vec{\mu}_{eg}^{(2)}}{R^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_{eg}^{(1)} \times \vec{R}) \cdot (\vec{\mu}_{eg}^{(2)} \times \vec{R})}{R^5}$	(142)
--	-------

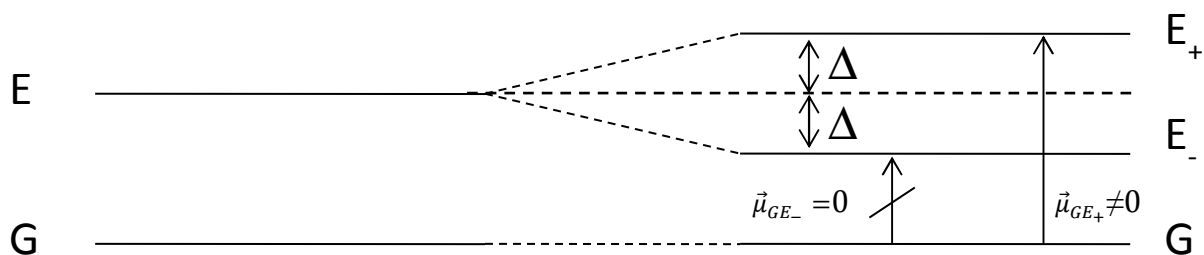
Wenn beide Moleküle parallel zueinander stehen,  $\vec{R}$  senkrecht auf  $\vec{\mu}_{eg}$  und die verschiedenen Übergangsdipolmomente  $\vec{\mu}_{eg}^{(1)}$  und  $\vec{\mu}_{eg}^{(2)}$  gleich sind, vereinfacht sich der Parameter  $\Delta$  zu:

$\Delta = \frac{\vec{\mu}_{eg}^2}{R^3}$	(143)
---	-------

Die Vibrations-Anregungsenergien und deren Übergangsdipolmomente  $\vec{\mu}_{GE}$  sind dann durch die Grundzustandsenergie  $E_g$  bei Vernachlässigung der Dispersion gegeben:

$\Delta E_+ = E_+ - E_g = \Delta E_0 + \Delta$ $\Delta E_- = E_- - E_g = \Delta E_0 - \Delta$ $\vec{\mu}_{GE_+} = \sqrt{2} \vec{\mu}_{eg}$ $\vec{\mu}_{GE_-} = 0$	(144)
---	-------

Daher spalten die zwei entarteten Anregungen von Abbildung 4.60 in zwei ( $\Delta E_-$  und  $\Delta E_+$ ) in Abbildung 4.61 auf, wobei lediglich der obere der beiden Zustände ein Übergangsdipolmoment besitzt, was im IR-Spektrum sichtbar sein sollte.



**Abbildung 4.61: Schematische Darstellung der Davydov-Aufspaltung in zwei angeregte Zustände bei paralleler Anordnung zweier Übergangsdipole.**<sup>H23</sup>

Von diesen Betrachtungen ausgehend können Berechnungen am molekularen Dimer, Trimer usw. gemacht und verschiedene Methoden miteinander verglichen werden. Im Speziellen stellt sich die Frage, wie gut DFT+D, welches auch für periodische Rechnungen einfach zugänglich ist, die Aufspaltung beschreibt. Das Punktdipolmodell, welches in Gleichungen (141) bis (144) dargestellt, ist nur eine Näherung. Es soll mit "exakten" quantenchemischen Rechnungen verglichen werden.

Wir beginnen mit einem einfachen Clustermodell ohne Oberfläche, in der die CO-Dimerschwingungen, Trimere und Pentamere mit verschiedenen Methoden untersucht und die Aufspaltung der CO ( $v=0 \rightarrow v=1$ ) als Funktion des CO-CO Abstands berechnet wird (Abbildung 4.62). Dabei ist die anharmonische Schwingungsfrequenz des isolierten CO-Moleküls mit CCSD(T)/aug-cc-pVTZ  $2144 \text{ cm}^{-1}$ , mit CCSD(T)/aug-cc-pV(T,Q)Z  $2163 \text{ cm}^{-1}$  (der anharmonische experimentelle Wert ist  $2169.8 \text{ cm}^{-1}$ ).

Wenn die Schwingungsfrequenzen zweier paralleler CO-Moleküle (Abbildung 4.62) im Abstand R aufgetragen werden, ergibt sich die Davydov-Aufspaltung. Wie aus Gleichung (143) ersichtlich, ist die Davydov-Aufspaltung abhängig vom Abstand. Daher besitzen Moleküle zwei (unterschiedliche, nicht entartete) Schwingungsfrequenzen, drei Moleküle drei Frequenzen, fünf Moleküle fünf Frequenzen (eine entartet), usw. Je größer der Abstand, desto eher können wir davon ausgehen, dass die Resultate von Abbildung 4.62 mit den Gleichungen der Punktdipolmodelle übereinstimmen. Im unendlichen Abstand sind alle Schwingungsfrequenzen entartet und entsprechen der Frequenz eines einzelnen CO-Moleküls. Für kleine Abstände und beim Pentamer ergibt sich sogar eine allmählich geringere Aufspaltung.

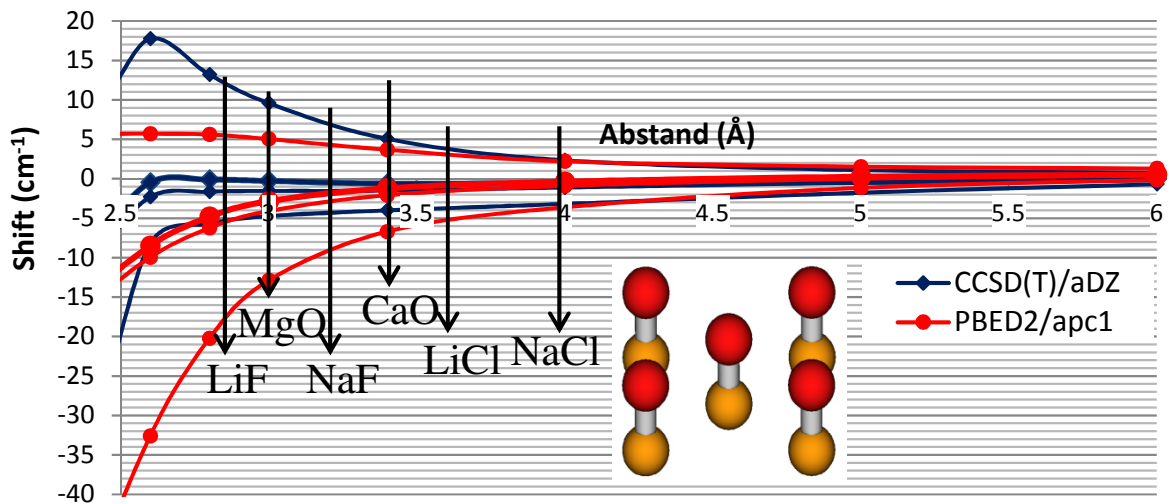
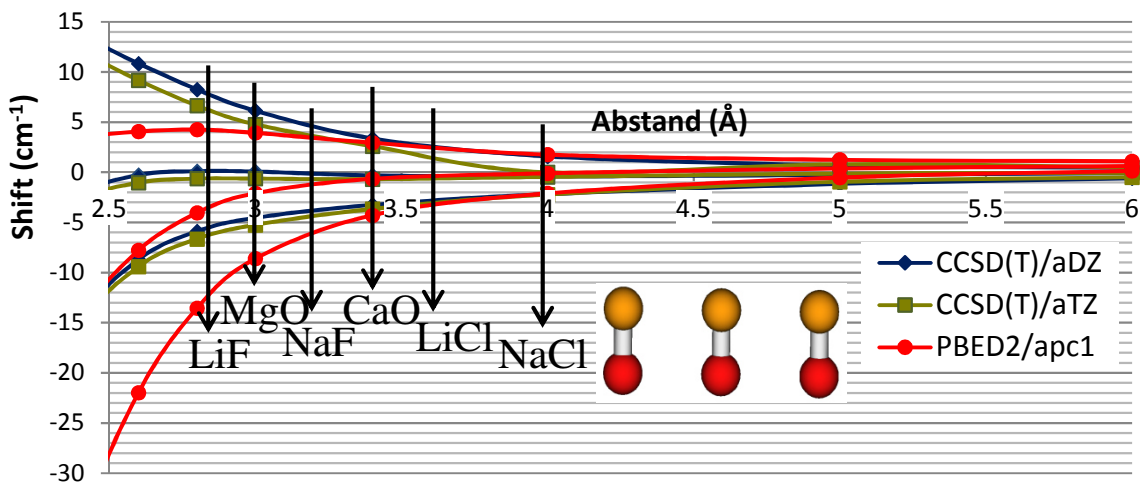
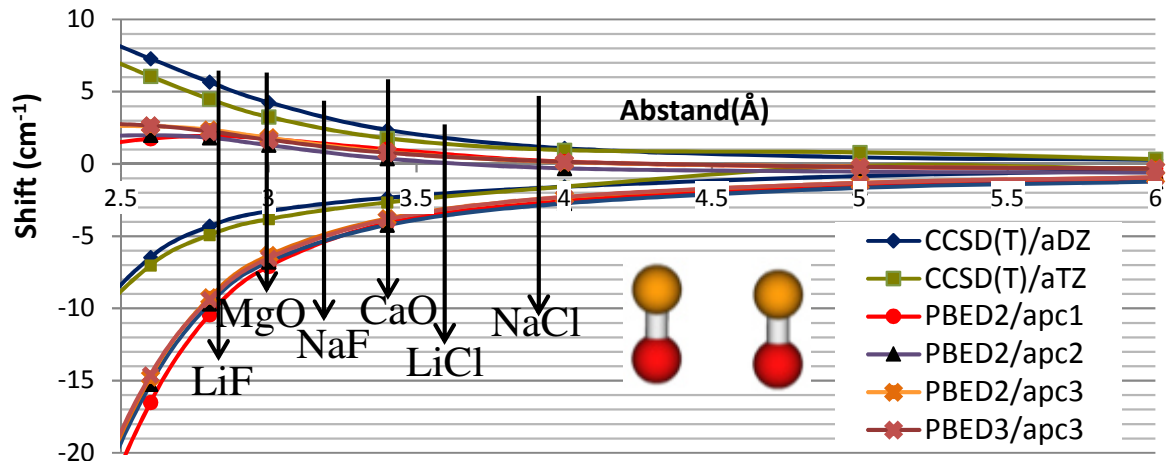


Abbildung 4.62: Die Davydov-Aufspaltung (bzw. der Shift) als Funktion von charakteristischen Abständen  $R$  (im Bild durch Doppelpfeile markiert) für das Dimer (oben), Trimer (Mitte) und das Pentamer (unten). Der Nullpunkt ist die CO-Frequenz ohne ein zweites Molekül, daher die Frequenz bei unendlichem Abstand. Die Pfeile zu den Oberflächen (NaCl, LiCl, ..) stellen die jeweiligen Abstände auf einer (100)-Oberfläche bei voller Bedeckung dar.<sup>H23</sup>

Sowohl der Effekt des Basissatzes (der für CCSD(T) erwartungsgemäß etwas größer als für DFT ist), als auch der der Dispersionskorrektur sind beide klein. Während für CCSD(T) die Aufspaltung nahezu symmetrisch ist, ist der negative Shift für DFT deutlich größer als der in positiver Richtung. In allen Fällen hat, wie aufgrund der Gleichung (144) (dem einfachen Davydov-Modell) zu erwarten ist, die berechnete höchste Frequenz die größte Intensität- alle anderen Intensitäten sind sehr klein.

### (9) CO-CO Interaktion auf NaCl<sup>H23</sup>

Wenn die CO-Moleküle auf eine Oberfläche aufgetragen werden, verschiebt sich die Frequenz um 25 (PBE+D2) bis 33 (RPBE+D3) Wellenzahlen zu einer größeren Wellenzahl (eine Blauverschiebung). Die Details der periodischen Rechnung sind Kapitel (1) zu entnehmen.

Bei Schwingungsfrequenzen auf Oberflächen ist jedoch zusätzlich ist zu beachten, dass verschiedene Programme für periodische Berechnungen mit verschiedenen Ansätzen sehr unterschiedliche Resultate liefern: Unter anderem kann die Frequenz numerisch durch numerische Ableitungen der Gradienten oder mit DFPT (Density Functional Perturbation Theory) berechnet werden.<sup>462-464</sup> Als Programme wurden hierfür VASP,<sup>465-468</sup> ASE<sup>469</sup> und Quantum Espresso<sup>470</sup> (abgekürzt QE) verwendet. Alle IR-Intensitäten wurden mit der doppelt harmonischen Näherung berechnet.

Die verschiedenen Resultate sind in Tabelle 4.24 für den Fall zweier CO-Moleküle auf einer 6x6x2 NaCl-Oberfläche gezeigt: Es wird deutlich, dass lediglich die erste periodische Kombination (VASP mit numerischen Frequenzen) die Davydov-Aufspaltung (von daher die Differenz der höchsten und niedrigsten errechneten Frequenz) im Vergleich zu der Clusterrechnung richtig wiedergibt. Da in DFPT Ableitungen nach dem elektrischen Feld durchgeführt werden, könnte es sein, dass deshalb die Frequenzen der Oberflächenmoleküle nicht richtig wiedergegeben werden, da hier eine Dipol-Korrektur verwendet werden muss. Die verbliebenen Unterschiede zwischen dem Cluster-Modell und dem periodischen Wert sind wahrscheinlich auf Basissatz- und periodische Effekte zurückzuführen: Dennoch wird Aufspaltung von ca. 2.8 cm<sup>-1</sup> korrekt wiedergegeben.

**Tabelle 4.24: Frequenzen (in cm<sup>-1</sup>) und relative Intensitäten von zwei parallelen CO-Molekülen auf einer 6x6x2 NaCl-Oberfläche, mit PBE+D2 und plane-waves berechnet. Das Programm, mit dem die Rechnung durchgeführt wurde, ist in der ersten Spalte mit (R) markiert, mit (F) die Methode, mit der die Frequenz berechnet wurde.<sup>H23</sup>**

	Frequenz 1	rel. Intensität 1	Frequenz 2	rel. Intensität 2	Aufspaltung ( $\delta$ )
Cluster	2145.8	1	2143.0	0.002	2.8
R: periodisch/VASP F: numerisch/VASP	2139.2		2136.7		2.5
R: periodisch/VASP F: DFPT	2178.1	1	2137.7	0.0	40.4
R: periodisch/QE F: DFPT	2035.1		2027.2		8.1
R: periodisch/VASP F: numerisch/ASE	2131.3	1	2118.8	0.058	12.5

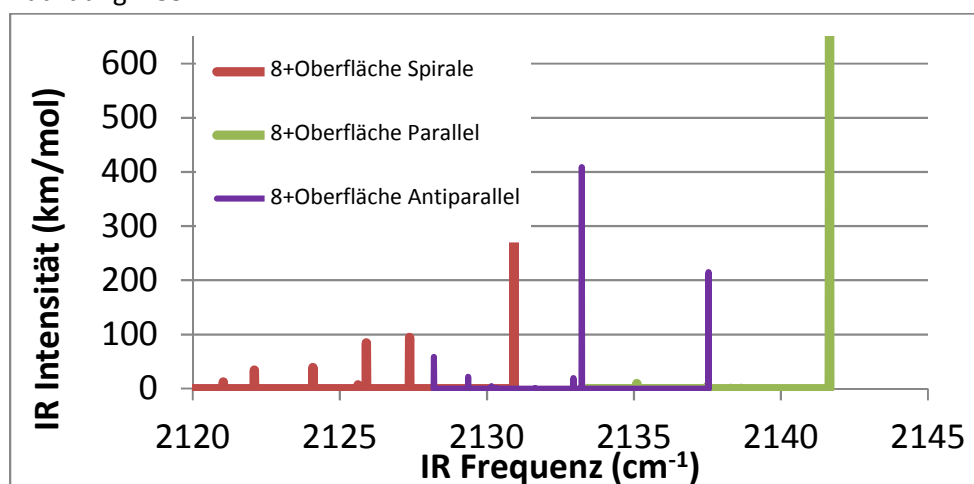
Aufbauend auf diesen Ergebnissen können Frequenzrechnungen sowohl im periodischen, als auch im Cluster-Modell, siehe Tabelle 4.25, durchgeführt werden. Die nahezu perfekte Übereinstimmung von 2-2.5 cm<sup>-1</sup> für die Aufspaltung im Dimer für die beiden Modelle wurde lediglich durch einen größeren verwendeten 10x10x2 Cluster mit größerer Oberfläche erzielt, die Aufspaltung mit einem 6x6x2 Cluster, auf dem 8 CO-Moleküle angeordnet sind, ist etwa 1 cm<sup>-1</sup> höher als im periodischen Modell.

Daher senken die weiteren NaCl-Atome die Aufspaltung, während eine Erweiterung von 8 auf 32 CO-Molekülen für einen 10x10x2 Cluster diese um ca.  $6 \text{ cm}^{-1}$  von  $8.2 \text{ cm}^{-1}$  auf  $12.5 \text{ cm}^{-1}$  im parallelen Fall für den Cluster erhöht. Für die nicht-parallelen CO-Moleküle ist dieser Effekt größer: Hier erhöht sich die Aufspaltung um ca.  $12 \text{ cm}^{-1}$  von  $11.1 \text{ cm}^{-1}$  auf  $23.5 \text{ cm}^{-1}$  für den Cluster.

**Tabelle 4.25: Die CO-Frequenzen und ausgewählten relativen Intensitäten von Modellen mit einer unterschiedlichen Anzahl von CO-Molekülen auf NaCl mit PBE+D3 berechnet.<sup>H23</sup>**

	# CO <sup>a</sup>	1	2	3	4	5	6	7	8	$\delta^b$
Periodisch	1	2138.6								
Periodisch	2	2139.2	2136.7							2.5
Periodisch	3	2139.1	2135.3	2134.6						4.5
Periodisch	4	2138.9	2136.7	2135.9	2134.1					4.8
Periodisch	5	2138.9	2136.1	2135.9	2135.4	2133.2				5.7
Periodisch	6	2138.7	2136.0	2135.4	2134.4	2133.9	2132.2			6.5
Periodisch	7	2138.7	2135.8	2135.5	2134.9	2133.6	2133.2	2131.4		7.3
Periodisch	8	2139.2	2136.0	2135.8	2134.9	2133.7	2133.0	2132.5	2131.3	7.9
Cluster	8 <sup>c</sup>	2141.1	2138.4	2137.9	2137.3	2135.7	2135.3	2134.6	2132.9	8.2
Intensität <sup>d</sup>		633.4	0.2	0.1	2.3	0.0	0.0	4.6	0.0	
Periodisch	8 <sup>e</sup>	2130.2	2128.9	2128.7	2127.9	2127.0	2125.0	2121.6	2119.9	10.3
Cluster	8 <sup>e</sup>	2130.9	2127.4	2125.9	2125.6	2124.1	2122.1	2121.0	2119.8	11.1
Intensität <sup>d</sup>		374.3	94.4	84.6	6.9	38.9	34.0	12.0	6.4	
Periodisch	8 <sup>f</sup>	2134.6	2130.3	2129.5	2129.4	2126.6	2126.0	2125.3	2124.1	10.5
Cluster	8 <sup>f</sup>	2137.5	2133.2	2132.9	2131.6	2130.3	2130.2	2129.4	2128.2	9.3
Intensität <sup>d</sup>		215.1	409.1	19.1	1.1	1.1	4.4	21.8	58.2	

<sup>a</sup> Anzahl der CO-Moleküle auf der Oberfläche. <sup>b</sup> Die Aufspaltung der CO-Frequenzen, somit die Differenz der höchsten und niedrigsten Frequenz. <sup>c</sup> Auf einer 10x10x2 NaCl-Oberfläche bestimmt. <sup>d</sup> Intensität in km/mol für den Cluster. <sup>e</sup> Optimierte Struktur mit nicht-parallelen, spiralförmigen CO-Molekülen, siehe Abbildung 4.59. <sup>f</sup> Optimierte Struktur mit antiparallelen CO-Molekülen, siehe Abbildung 4.59.



**Abbildung 4.63: IR-Spektrum für die drei 8er CO-Aggregate auf der Oberfläche aus Tabelle 4.25 und Abbildung 4.57 für den Cluster.<sup>H23</sup>**

Die Aufspaltung beträgt somit bei acht parallelen CO-Molekülen ca.  $8 \text{ cm}^{-1}$ - wenn die CO-Moleküle nicht parallel sind, beträgt sie etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Die zweite Phase der nicht parallelen CO-Moleküle ist vor allem im IR-Spektrum leicht erkennbar, da zahlreiche niedrigere Frequenzen stark an Intensität gewinnen, wie in Abbildung 4.63 erkennbar ist. Sowohl die höhere Intensität der parallel orientierten CO-Moleküle, als auch die Verschiebung um ca. 10 Wellenzahlen resultiert aus den verschiedenen Orientierungen, in denen die CO-Moleküle nicht mehr parallel zueinander sind. Daher wird CO auf NaCl in dieser Phase eine stark verbreiterte Linie besitzen.

#### 4.2.3 NO auf siliziumunterstütztem Vanadiumoxid<sup>H24</sup>

Eine weitere Oxid-Oberfläche, die wie Magnesiumoxid katalytisch von Interesse ist, stellt Vanadiumoxid,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , dar.<sup>471</sup> So kann Vanadiumoxid unter anderem die Oxidation von o-Xylol,<sup>472</sup> Alkanen<sup>473</sup> und  $\text{SO}_2$ <sup>474</sup> unterstützen, sowie die Reduktion von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{NH}_3$ .<sup>475</sup> Weiterhin wird Vanadiumoxid zumeist auf Trägermaterialien wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$  aufgebracht, um die katalytische Aktivität weiter zu erhöhen.<sup>476,477</sup>

Sowohl die Reaktionsmechanismen als auch die katalytische Spezies sind nicht abschließend bekannt, da selbst für wenige Vanadiumatome (beispielsweise wird auch  $\text{V}_2\text{O}_5$  gebildet) zahlreiche aktive Spezies vorliegen können. Vor allem ist die katalytische Fähigkeit des Vanadiumoxids auf die Möglichkeit zurückzuführen, verschiedene Oxidationsstufen und auch Strukturen zu bilden. Aus diesem Grund werden insbesondere Sondenmoleküle auf den Katalysator befördert, um die Oxidationsstufe des Vanadiums und dessen chemische Umgebung zu bestimmen. Diese Sondenmoleküle sind entweder NO oder CO, wobei NO eine stabilere Molekül-Oberflächenwechselwirkung mit dem Katalysator eingeht und somit als Sondenmolekül geeigneter ist.<sup>478</sup> Deshalb konnten bereits IR-Schwingungsfrequenzen von NO auf Vanadiumzentren gemessen werden.<sup>479</sup>

**Tabelle 4.26: Harmonische NO-Frequenzen  $\omega$  für verschiedene Methoden und Basissätze im Vergleich zum Experiment. Die Werte in Klammern basieren auf den Methoden, die eine UHF-Referenzfunktion besitzen. Die Triplett-Instabilität kommt jedoch nur bei B3LYP und störungstheoretischen Ansätzen vor (siehe Text).<sup>H24</sup>**

Methode	B3LYP+D2	PBE+D2	BP86+D2	UMP2	ROMP2	UCCSD	ROCCSD
Basissatz	def2-TZVPP						
$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	(1977)	1892	1883	(3304)	1911	1985	1983
Methode	UCCSD(T)	ROCCSD(T)	UCCSDT	ROCCSDT	CASPT2	MRCISD+D	ACPF
Basissatz	def2-TZVPP						
$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	(2116)	1899	1893	1898	1875	1882	1885
Methode	ROCCSD(T)	ROCCSD(T)	UCCSDT	UCCSDT(Q)	ROCCSDT	ROCCSDTQP	Experiment
Basissatz	apV{5,6}Z	apCV{5,6}Z	apVQZ	apVQZ	apV{T,Q}Z	<sup>a</sup>	harmonisch
$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1915	1920	1903	(1854)	1917	1903	1904

<sup>a</sup>ROCCSD(T)/aug-cc-pCV{5,6}Z+ $\Delta$ ROCCSDTQ/aug-cc-pVTZ+ $\Delta$ ROCCSDTQP/aug-cc-pVDZ+skalarelativistische Korrektur (DKH2-ROCCSD(T)/aug-cc-pCVQZ-DK)+DBOC(HF/aug-cc-pVTZ). Wenn ein Core-Valenz-Basissatz verwendet wurde bedeutet dies, dass alle Elektronen korreliert worden sind.

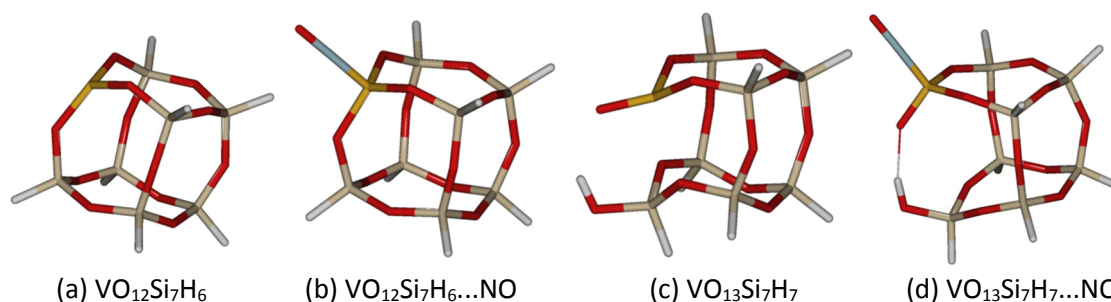


Die Frage stellt sich, inwiefern theoretische Methoden bei der Aufklärung von Schwingungsspektren helfen können. Besonders NO besitzt einen Multireferenz-Charakter und fällt somit in eine Klasse von Molekülen, deren Beschreibung sich mit quantenchemischen Methoden schwierig gestaltet, was noch gezeigt wird.

Die Schwingungsfrequenz von NO für verschiedene Methoden wird in Tabelle 4.26 gezeigt, wobei bekannt ist, dass die UHF-Referenzwellenfunktion eine sogenannte Triplett-Instabilität hervorruft und selbst UHF-CCSD(T) große Abweichungen von experimentellen Frequenzen liefert.<sup>480</sup> Da die Dichtefunktionalmethode und damit auch die Hybridfunktionale, wie in Kapitel 2.5.2 diskutiert, im Unrestricted-Formalismus entwickelt wurden, weist für Hybridfunktionale ein Teil der Wellenfunktionen einen problematischen Charakter auf. Dies spiegelt sich in dem großen Fehler wieder, den B3LYP im Vergleich zum Experiment aufweist.

BP86+D2 liefert eine überraschend genaue Frequenz, während vor allem für UMP2 als auch für UCCSD(T) die UHF-Wellenfunktion große Fehler verursacht. Etwas überraschend ist, dass auch UCCSDT(Q) mit einem Basissatz von quadruple- $\zeta$ -Qualität eine Abweichung von 50 Wellenzahlen liefert. Dies hat, wie bereits in Referenz [480] erwähnt, mit dem Ansatz der störungstheoretischen Doubles/Triples/Quadruples zu tun, da UCCSDT (wie auch UCCSD in Referenz [480]) einen relativ geringen Fehler aufweist. Die Korrektur der Core-Valenzkorrelation liegt bei etwa acht Wellenzahlen, die vollen Triples haben kaum Einfluss: Erst wenn die vollen Quadruples mitgenommen werden, ist die Übereinstimmung zwischen dem Experiment und dem theoretischen Wert innerhalb einer Wellenzahl.

Dies zeigt bereits, wie schwierig es ist, die richtigen Frequenzverschiebungen auf Vanadiumoxid zu bestimmen, da hier die typischen Cluster, die man in einem Clustermodell wählt, wie in Abbildung 4.64 dargestellt, relativ groß und somit für CCSD(T) nicht zugänglich sind.



**Abbildung 4.64:** In dieser Arbeit verwendete Clustermodelle für die Adsorption von NO auf  $\text{V}_x\text{O}_y\text{Si}_z$ . Links Vanadium-III-Siliziumoxid (a und b,  $\text{V}^{\text{III}}$ -SQO), rechts Vanadium-IV-Siliziumoxid (c und d,  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Silsesquioxane), jeweils mit und ohne NO; die Strukturen sind jeweils aus der Oberfläche ausgeschnitten und in der Lage, den Festkörper zu beschreiben. Die Sauerstoffatome sind in rot, die Siliziumatome in grau, Vanadium in hellbraun, die Wasserstoffatome in weiss, und die Stickstoffatome in blau dargestellt.<sup>H24</sup>

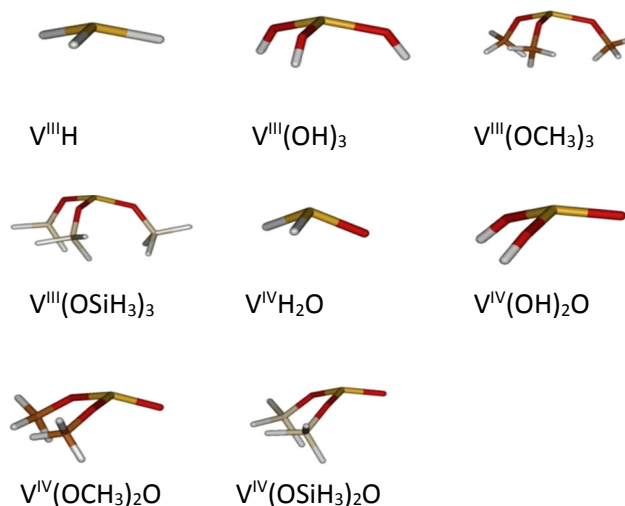
Die Vanadium-III- bzw. Vanadium-IV-Oxid-Siliziumoxidmodelle, welche die Oberflächenstruktur gut wiedergeben und verwendet wurden, sind polyhedrische, oligomere Silsesquioxane.<sup>481</sup> Diese sind in Abbildung 4.64 dargestellt, mit ((b), (d)) und ohne NO ((a), (c)). Die Adsorption von NO erfolgt an V und führt zu Adsorptionsenergien und Schwingungsfrequenzen, die in Tabelle 4.27 gezeigt sind. Während Vanadium-III als Dublett vorliegt, besteht für Vanadium-IV die Möglichkeit, einen Singulett-

wie auch einen Triplett-Zustand anzunehmen, wobei der Triplett-Zustand mit B3LYP+D2 45 kJ/mol und mit BP86+D2 36 kJ/mol energetisch stabiler als das Singulett ist. Da NO mit 121 kJ/mol (B3LYP+D2) und 215 kJ/mol (BP86+D2) sehr stark an das Vanadium-III Atom gebunden ist, ergibt sich für die NO-Schwingungsfrequenz mit B3LYP eine relativ geringe Frequenz von 1744 Wellenzahlen und 1692 Wellenzahlen für BP86+D2.

**Tabelle 4.27: Adsorptionsenergien  $E_{\text{ads}}$ , NO-Schwingungsfrequenzen  $\omega$  und NO-Schwingungsfrequenzverschiebungen  $\Delta\omega$  relativ zum Gasphasen-NO für die Cluster aus Abbildung 4.64. Die B3LYP-Verschiebungen sind in Klammern angegeben, da der B3LYP-NO-Referenzwert die instabile UHF-Wellenfunktion beinhaltet.**<sup>H24</sup>

Methode	B3LYP+D2	PBE+D2	BP86+D2
Cluster	Vanadium-III-Silsesquioxane (SQO) (Dublett) (b)		
$E_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	121	228	215
$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1744	1703	1692
$\Delta\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	(233)	189	191
Cluster	Vanadium-IV-Silsesquioxane (SQO) (Singulett) (d)		
$E_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	92	158	149
$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1862	1833	1827
$\Delta\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	(135)	59	56
Cluster	Vanadium-IV-Silsesquioxane (SQO) (Triplett) (d)		
$E_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	138	195	185
$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1692	1726	1717
$\Delta\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	(305)	166	166

Im Allgemeinen skalieren die NO-Frequenzen mit der Adsorptionsenergie, die für den Triplett-Zustand von Vanadium-IV für B3LYP bzw. für Vanadium-III für BP86+D2 am höchsten und für den Singulett-Zustand von Vanadium-IV am niedrigsten ist. PBE+D2 gibt Resultate, die sehr dicht an denen des BP86-Funktionalen liegen.



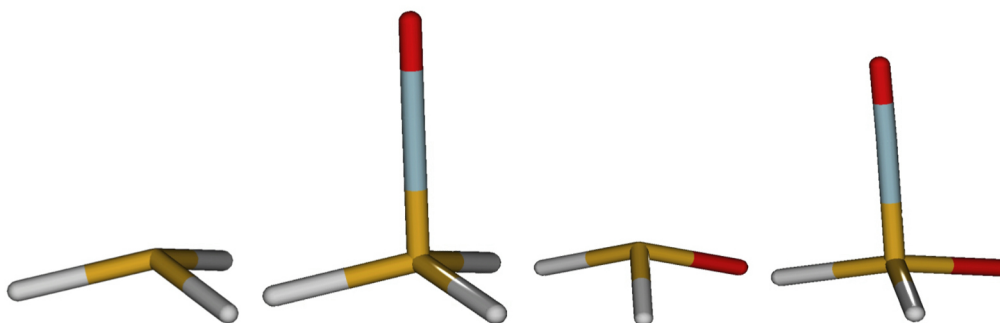
**Abbildung 4.65: Kleinere Cluster-Modelle, um die Adsorption von NO auf siliziumunterstütztem Vanadiumoxid zu simulieren. Die Sauerstoffatome sind in rot, die Siliziumatome in hellbraun, Vanadium in braun, und die Stickstoffatome in blau und Wasserstoffatome in weiss dargestellt.**<sup>H24</sup>

Werden die Cluster schrittweise verkleinert, wie in Abbildung 4.65 gezeigt, sind wir möglicherweise in der Lage, diese Modelle zu verwenden anstatt der großen Cluster in Abbildung 4.64. Dies wiederum würde den Einsatz genauerer Methoden erlauben. Der Siliziumoxid-Support wird hier entweder durch ein Wasserstoffatom, eine OH-Gruppe, eine OCH<sub>3</sub>, oder eine OSiH<sub>3</sub>-Gruppe simuliert. Mit verschiedenen Methoden erhaltene NO-Adsorptionscharakteristika auf diesen Clustern sind in Tabelle 4.28 wiedergegeben.

**Tabelle 4.28:** : Adsorptionsenergien in kJ/mol, NO-Schwingungsfrequenzen und NO-Schwingungsfrequenzverschiebungen in cm<sup>-1</sup> für die Cluster aus Abbildung 4.65. Die B3LYP-Verschiebungen sind in Klammern angegeben, da der B3LYP-NO-Referenzwert die instabile UHF-Wellenfunktion (siehe Text und Tabelle 4.26) beinhaltet. Als Basissatz wurde TZVPP verwendet, (S) impliziert einen Singulett, (T) einen Triplett-Zustand, welche beide für die verschiedenen V<sup>IV</sup>-Modelle denkbar sind. In allen Fällen wurden D2 Dispersionskorrekturen verwendet.<sup>H24</sup>

Methode	B3LYPD	BP86D	B3LYPD	BP86D	B3LYPD	BP86D	B3LYPD	BP86D	B3LYPD	BP86D
Cluster	VH <sub>3</sub> NO		V(OH) <sub>3</sub> NO		V(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NO		V(OSiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NO		V <sup>III</sup> SQO-NO	
E <sub>ads</sub>	142	242	97	191	108	200	120	216	119	215
ω	1697	1680	1744	1674	1725	1654	1746	1682	1744	1692
Δω	(280)	203	(233)	209	(252)	229	(231)	201	(233)	191
Cluster	VH <sub>2</sub> ONO (S)		V(OH) <sub>2</sub> ONO (S)		V(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ONO(S)		V(OSiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ONO(S)		V <sup>IV</sup> SQO-NO (S)	
E <sub>ads</sub>	133	221	29	95	74	137	48	114	82	149
ω	1888	1761	1870	1796	1727	1680	1878	1804	1894	1827
Δω	(89)	122	(107)	87	(250)	203	(99)	79	(83)	56
Cluster	VH <sub>2</sub> ONO (T)		V(OH) <sub>2</sub> ONO (T)		V(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ONO(T)		V(OSiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ONO(T)		V <sup>IV</sup> SQO-NO (T)	
E <sub>ads</sub>	179	239	87	150	96	156	100	161	127	185
ω	1759	1723	1740	1697	1728	1683	1745	1703	1757	1717
Δω	(218)	160	(237)	186	(249)	200	(232)	180	(220)	166

Bis auf die Schwingungsfrequenzen und Adsorptionsenergien von V(OSiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ONO und V(OSiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> weichen die kleineren Cluster in Tabelle 4.28 dargestellt jedoch zum Teil signifikant von den Werten der Silsesquioxan-Modelle ab. Besonders V(OH)<sub>3</sub>NO, V(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO, V(OH)<sub>2</sub>ONO und V(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ONO geben keine große Verbesserung im Vergleich zu den viel kleineren VH<sub>3</sub>NO und VH<sub>2</sub>ONO Geometrien. Die größeren Cluster (größer als VH<sub>3</sub>NO und VH<sub>2</sub>ONO ) ergeben leider keine signifikante Verbesserung im Vergleich zum V-SQO-NO.



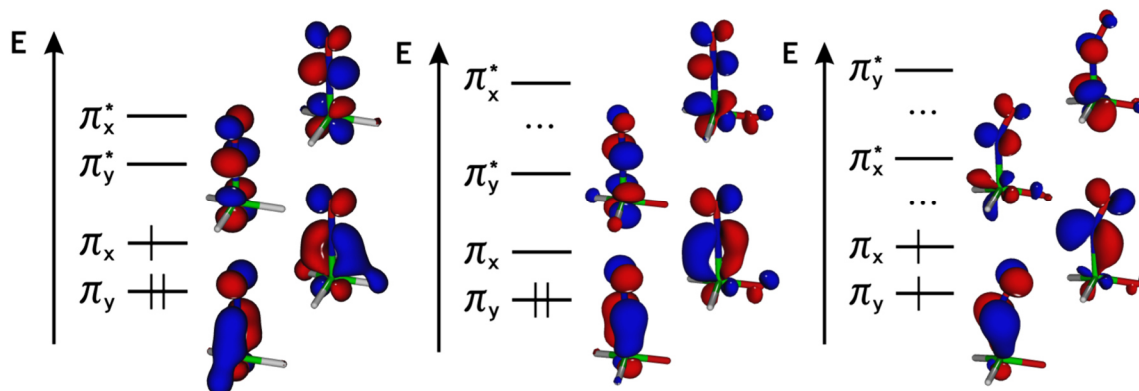
**Abbildung 4.66:** Die kleinsten Cluster-Modelle, mit denen Coupled-Cluster-Rechnungen ausgeführt werden konnten; von links nach rechts: V<sup>III</sup>H<sub>3</sub>, V<sup>III</sup>H<sub>3</sub>...NO, V<sup>IV</sup>H<sub>2</sub>O und V<sup>IV</sup>H<sub>2</sub>O...NO.<sup>H24</sup>

Für  $\text{VH}_3\text{...NO}$  und  $\text{VH}_2\text{O...NO}$  sind CCSD(T)-Benchmark-Rechnungen möglich. In Tabelle 4.29 sind die Coupled-Cluster-Werte für die Modelle aus Abbildung 4.66 wiedergegeben. Ein Multireferenzansatz wird nicht benötigt, da der Unterschied zwischen CCSD und CCSD(T) in der Atomisierungsenergie für alle untersuchten Systeme nur 10% beträgt; in diesem Fall ist von einer relativ milden statischen Korrelation auszugehen und das System sollte mit CCSD(T) gut beschrieben sein.

**Tabelle 4.29: Adsorptionsenergien in kJ/mol, NO-Schwingungsfrequenzen und NO-Schwingungsfrequenz-Verschiebungen in  $\text{cm}^{-1}$  für die Cluster aus Abbildung 4.66 mit CCSD(T)(ROHF). (S), (1,1, T) und (2,0 T) stellen die verschiedenen Spinzustände (Singulett, 1,1 Triplet, und 2,0 Triplet) von  $\text{VH}_2\text{ONO}$  dar. Die beiden Triplet-Zustände unterscheiden sich hier in der Besetzung der verschiedenen Orbitale: In 1,1 ist je ein Orbital der  $A_1$  und eins der  $A_2$ -Symmetrie besetzt, in 2,0 zwei Orbitale der  $A_1$ -Symmetrie.<sup>H24</sup>**

Basissatz		$\text{VH}_3\text{NO}$	$\text{VH}_2\text{ONO (S)}$	$\text{VH}_2\text{ONO (1,1 T)}$	$\text{VH}_2\text{ONO (2,0 T)}$
cc-pVDZ	$E_{\text{ads}}$	273	110	85	19
	$\omega$	1628	1876	1684	1989
	$\Delta\omega$	282	34	226	-70
def2-TZVPP	$E_{\text{ads}}$	283	113	86	9
	$\omega$	1635	1855	1671	1940
	$\Delta\omega$	264	44	229	-39

Die Dissoziationsenergien für NO sind für  $\text{VH}_3\text{NO}$  mit über 250 kJ/mol sind relativ groß und haben einen dementsprechend großen Frequenzshift. Obwohl  $\text{VH}_2\text{ONO}$  im Singulett-Zustand eine größere Adsorptionsenergie besitzt als im (1,1) Triplet-Zustand, ist der Frequenzshift in letzterem sehr viel größer. Im Gegensatz dazu ist der (2,0) Triplet-Zustand lediglich physisorbiert und sollte so gut wie keine Rolle spielen. Wie bei CO auf MgO bzw. NaCl ist die Schwingungsfrequenz von NO hier blauverschoben.



**Abbildung 4.67: Die Molekülorbitale von  $\text{VH}_3\text{...NO}$  (links),  $\text{VH}_2\text{O...NO}$  (Singulett) (Mitte) und  $\text{VH}_2\text{O...NO}$  (Triplet) (rechts) mit B3LYP+D2 berechnet.<sup>H24</sup>**

Die Molekülorbitale von  $\text{VH}_3\text{...NO}$  und  $\text{VH}_2\text{O...NO}$  in Abbildung 4.67 (Singulett und Triplet) geben einen weiteren Aufschluss über die Bindungsverhältnisse von NO auf den Vanadium-Clustern. Vor allem die Orbitale von  $\text{VH}_3\text{NO}$  sind stark an das Vanadiumzentrum gebunden, wobei Elektronendichte von den d-Orbitalen des Vanadiums zu den  $\pi^*$ -Orbitalen des NO verschoben wird. Dadurch wird die V-N-Bindung stärker und die N-O Bindung schwächer, was sich in der Rotverschiebung der NO-Frequenz zeigt. Relativ ähnlich, wenn auch abgeschwächt, sieht das

VH<sub>2</sub>ONO-Singulett aus, da ein Elektron weniger in dem bindenden V-N Orbital vorhanden ist, während die Besetzung des  $\pi^*$ -Orbitals von dem VH<sub>2</sub>ONO-Triplett wieder eine relativ große Frequenzverschiebung zu Folge hat; im VH<sub>2</sub>ONO-Singulett ist diese deutlich kleiner. Die Verhältnisse sind in Abbildung 4.67 gezeigt.

Vanadiumoxid ist im Gegensatz zu Magnesiumoxid und Natriumchlorid kein ionischer Festkörper, sondern eher kovalent gebunden und mit beispielsweise QM:QM schwieriger zu beschreiben. Eine Standardmethode ist hier, die Einzelbindungen eines großen Cluster durch Wasserstoffatome abzusättigen.

Da die abgesättigten kleinen Cluster aus Abbildung 4.66 exakt diesen Molekülen entsprechen, wurden deshalb diese in die größeren Cluster der Abbildung 4.65 geometrisch eingebettet- der innere Teil wurde dann mit CCSD(T) und der äußere Teil mit B3LYP+D2 bzw. PBE+D2 durch das subtraktive Schema aus Gleichung (101) bestimmt.

Die auf diese Weise erhaltenen Frequenzen von Tabelle 4.30 weichen bedauerlicher Weise relativ stark von den experimentell erhaltenen Shifts von 153 (V<sup>III</sup>) und 111 bzw 131 cm<sup>-1</sup> (V<sup>IV</sup>) ab<sup>482</sup>. Lediglich der Wert von 111 Wellenzahlen liegt in der Nähe des von uns bestimmten besten Wertes von 89 cm<sup>-1</sup> für den Singulett-Zustand von VH<sub>2</sub>ONO. Auf der anderen Seite ist der Frequenzshift des Triplett-Zustandes mit 256 cm<sup>-1</sup> außerordentlich groß, und der Shift von VH<sub>3</sub>NO mit CCSD(T) fällt überraschenderweise mit 200 cm<sup>-1</sup> geringer aus als der des kleinen, nicht eingebetteten Clusters aus Tabelle 4.29. Dies lässt die wenig überraschende Schlussfolgerung zu, dass die QM:QM-Methode vor allem dort funktioniert, wo DFT und CCSD(T) ähnliche Ergebnisse liefern und eine geometrische Einbettung somit gerechtfertigt ist.

**Tabelle 4.30: ROCCSD(T)/def2-TZVP/DFT+D2 eingebettete Rechnungen und die erhaltenen Adsorptionsenergien (in kJ/mol) und Frequenzen (cm<sup>-1</sup>) für den kleinen Cluster, der in den großen Cluster eingebettet ist, zusammen mit dem QM:QM-Resultat, bei dem der kleine Cluster mit ROCCSD(T) in den großen Cluster mit DFT+D2 eingebettet ist.** <sup>H24</sup>

		ROCCSD(T) (klein)		DFT+D2 (klein)		DFT+D2 (groß)		QM:QM		
		E <sub>ads</sub>	$\omega$	E <sub>ads</sub>	$\omega$	E <sub>ads</sub>	$\omega$	E <sub>ads</sub>	$\omega$	$\Delta\omega$
VH <sub>3</sub> NO	B3LYP	288	1823	142	1657	121	1699	268	1823	76
	PBE	284	1810	248	1744	225	1758	261	1825	74
VH <sub>2</sub> ONO (S)	B3LYP	110	1839	129	1855	92	1862	73	1834	65
	PBE	111	1825	179	2008	129	2011	61	1810	89
VH <sub>2</sub> ONO (T)	B3LYP	105	1613	173	1669	138	1692	70	1621	278
	PBE	105	1616	218	1686	169	1709	56	1643	256

Im Fall von adsorbiertem NO auf Vanadium ist vor allem DFT nicht genau genug; das GGA PBE ist wahrscheinlich nicht in der Lage, den Multireferenzcharakter der Cluster genau genug zu beschreiben (die Frequenzen von PBE sind außerdem möglicherweise nicht exakt genug, vergleiche mit Tabelle 4.28), während ein Teil von B3LYP auf der UHF Wellenfunktion beruht, die wiederum das inhärente Problem der Triplett-Instabilität der UHF-Wellenfunktion für das NO-Molekül besitzt. Weiterhin stellt sich die Frage, ob das Cluster-Modell in der Lage ist, die periodische Oberfläche gut genug zu beschreiben. Dennoch sind wir in der Lage, eingebettete CCSD(T)-Rechnungen an solchen Molekülen durchzuführen, auch wenn in diesem Fall das Experiment aufgrund der Probleme, die vor allem DFT mit dem NO-Molekül hat, nicht genau wiedergegeben werden kann.

#### 4.2.4 Nitroverbindungen auf $\alpha$ -Quarz<sup>H25,H26</sup>

Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungen sind nicht nur für katalytisch aktive Oberflächen oder die heterogene Katalyse von Bedeutung, sondern auch für ökologische Aspekte. So lagern sich beispielsweise Sprengstoffe an Oberflächen ab und können so die Umgebung vergiften.<sup>483-486</sup> Sie stellen, da sie relativ stabil sind,<sup>487</sup> ein potenzielles Risiko sowohl für den Menschen als auch das Ökosystem dar. Daher ist es wichtig herauszufinden, wie stark diese Moleküle gebunden sind und welche Möglichkeiten es gibt, sie aus dem Ökosystem zu entfernen.<sup>488</sup> Da Siliziumdioxid als Quarz in den verschiedensten Formen (vor allem im Sand) das zweithäufigste Mineral der Erdkruste ist, sind besonders diese Oberflächen-Molekül-Wechselwirkungen von Interesse.

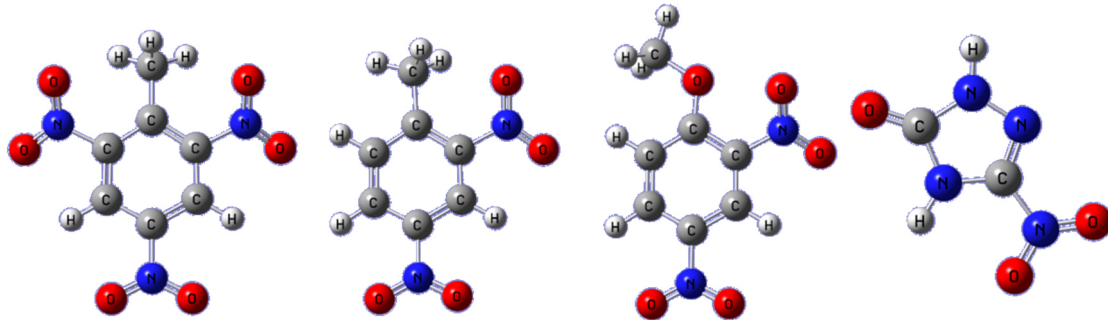


Abbildung 4.68: Untersuchte Nitroverbindungen: 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 2,4-Dinitrotoluol (DNT), 2,4-Dinitroanisole (DNA) und 3-Nitro-1,2,4-Triazol (NTO).<sup>H25</sup>

Im Folgenden wird die Adsorption ausgewählter Nitroverbindungen, bei denen es sich um Sprengstoffe handelt, auf Quarz untersucht. Um die Adsorptionsenergien der in Abbildung 4.68 gezeigten Nitroverbindungen zu berechnen, wurde die Oberfläche durch OH-Gruppen abgesättigt,<sup>489</sup> damit ist die Molekül-Oberflächenwechselwirkung vor allem durch Wasserstoffbrücken bestimmt. Für eine möglichst korrekte Darstellung der Adsorption auf  $\alpha$ -Quarz wurde sowohl die Wechselwirkung mit der (100) als auch der (001) Oberfläche ermittelt. Hierzu wurden Cluster verschiedener Größe ausgeschnitten, wobei in einem ersten Modell für (100) Cluster mit 30 Tetraedern (Abbildung 4.69) und in einem zweiten Modell mit 44 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern aus dem periodischen Modell gewählt wurden. In beiden Fällen sind die Unterschiede zu größeren Clustern (im Fall von (001)- $\alpha$ -Quarz mit 48 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, Abbildung A.4.13 im Anhang) bzw. periodischen Modellen relativ gering.

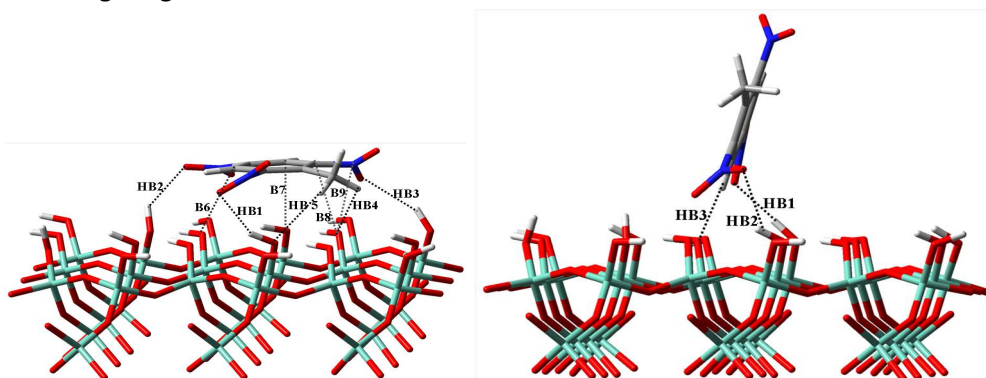


Abbildung 4.69: TNT auf der (100) SiO<sub>2</sub> Oberfläche (Si<sub>48</sub>O<sub>126</sub>H<sub>60</sub>), sowohl in der parallelen (links), als auch in der senkrechten Anordnung (rechts), mit M06-2X/6-31G\*\* berechnet. HB sind die jeweiligen Wasserstoffbrücken, die ausgebildet werden, B andere Atom-Atom Kontakte.<sup>H25</sup>

Um mit möglichst verschiedenen Methoden Ergebnisse zu erzielen und diese zu validieren, wurden das Hybridfunktional M06-2X, das GGA-Funktional PBE (beide mit Dispersionskorrektur) und MP2 verwendet. Die Optimierung der Strukturen erfolgte sowohl mit M06-2X als auch mit PBE+D3.

**Tabelle 4.31: cp-korrigierte, unrelaxierte Adsorptionsenergie in kJ/mol der parallel (=) und senkrecht angeordneten ( $\perp$ ) Nitroverbindungen auf (100)-Quarz (siehe Abbildung 4.68, abgekürzt mit q(100)), mit einem Basissatz von double- $\zeta$  Qualität berechnet.<sup>H25</sup>**

Methode	M06-2X	M06-2X-D3// M06-2X	MP2// M06-2X	PBE-D3// M06-2X	PBE// M06-2X
Basissatz System	6-31G**	6-31G**	aug'-cc-pVDZ	6-31G**	6-31G**
q(100)-TNT(=)	13.8	18.6	18.1	19.7	-0.2
q(100)-TNT( $\perp$ )	10.2	13.5	12.1	15.4	5.4
q(100)-DNT(=)	11.3	15.6	19.3	20.5	4.2
q(100)-DNT( $\perp$ )	11.2	14.4	14.6	18.1	7.9
q(100)-DNAn(=)	13.7	18.2	22.0	25.1	7.7
q(100)-DNAn( $\perp$ )	12.8	16.0	16.3	20.2	10.3
q(100)-NTO(=)	19.5	22.2	20.6	27.4	15.0
q(100)-NTO( $\perp$ )	13.5	15.6	21.5	26.5	19.8

In Tabelle 4.31 sind die Adsorptionsenergien für verschiedene Methoden auf der M06-2X-Struktur miteinander verglichen: Selbst für M06-2X ist die Dispersionskorrektur wichtig, denn erst dann wird eine relativ gute Übereinstimmung mit PBE+D3 und MP2 erzielt. PBE ohne Dispersionskorrektur ist im Fall von TNT auf der M06-2X-Geometrie sogar antibindend. Während für M06-2X+D3 für die Reihenfolge der Adsorptionsenergien:

$$q\text{-NTO}(=) > q\text{-TNT}(=) \approx q\text{-DNAn}(=) > q\text{-DNAn}(\perp) \approx q\text{-DNT}(=) = q\text{-NTO}(\perp) > q\text{-DNT}(\perp) \approx q\text{-TNT}(\perp)$$

gilt, ist sie für MP2

$$q\text{-DNAn}(=) \approx q\text{-NTO}(=) \approx q\text{-NTO}(\perp) > q\text{-DNT}(=) > q\text{-TNT}(=) > q\text{-DNAn}(\perp) > q\text{-DNT}(\perp) > q\text{-TNT}(\perp)$$

und PBE+D3 mit

$$q\text{-NTO}(=) \approx q\text{-NTO}(\perp) \approx q\text{-DNAn}(=) > q\text{-DNT}(=) \approx q\text{-DNAn}(\perp) \approx q\text{-TNT}(=) > q\text{-DNT}(\perp) > q\text{-TNT}(\perp)$$

relativ ähnlich, was darauf hinweist, dass PBE+D3 wahrscheinlich in diesem Fall genauer als M06-2X+D3 ist.

Um einen besseren Vergleich der Adsorptionsenergien für die einzelnen Nitroverbindungen durchführen zu können, wurde ein besserer Basissatz für DFT verwendet (TZVPPD<sup>490</sup>) und es wurden auch die Relaxationsenergien mit einbezogen. Da dieser Basissatz jedoch für eine Rechnung in Kombination einem Hybridfunktional wie M06-2X zu viel Rechenzeit benötigt, schätzen wir den M06-2X-Wert (M06-2X hat einen Hartree-Fock-Anteil von 40%) durch den PBE/TZVPPD-Wert ab. Diese Annahme ist relativ genau, wenn wir davon ausgehen, dass sowohl Hartree-Fock als auch ein GGA eine ähnliche Basissatzkonvergenz besitzen.<sup>33</sup> Dann gilt näherungsweise für die mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Energien:

$MO6-2X/TZVPPD - MO6-2X/6-31G^{**} \approx PBE/TZVPPD - PBE/6-31G^{**}$	(145)
---	-------

Durch Umformung erhalten wir Gleichung (146):

$MO6-2X/TZVPPD \approx PBE/TZVPPD - PBE/6-31G^{**} + MO6-2X/6-31G^{**}$	(146)
---	-------

Da jedoch der BSSE von PBE/6-31G<sup>\*\*</sup> größer als der von M06-2X/6-31G<sup>\*\*</sup> ist, würden wir einen negativen BSSE erhalten. Um dies zu verhindern, skalieren wir die Differenz zwischen PBE/TZVPPD und PBE/6-31G<sup>\*\*</sup> mit dem Skalierungsfaktor:

$S_{BSSE} = (BSSE(PBE/6-31G^{**})) / (BSSE(MO6-2X/6-31G^{**}))$ $BSSE(PBE(6-31G^{**})) = PBE/631G^{**} - PBE/6-31G^{**}(\text{cp-korrigiert})$	(147)
---	-------

Dieser Faktor ist relativ konstant für die untersuchte Wechselwirkung ( $1.24 \pm 0.02$ ). Wenn wir Gleichung (146) und Gleichung (147) kombinieren, erhalten wir:

$MO6-2X/TZVPPD \approx (PBE/TZVPPD - PBE/6-31G^{**}) / S_{BSSE} + MO6-2X/6-31G^{**}$	(148)
--	-------

wobei sich somit die Wechselwirkungsenergie eines Hybridfunktionals mit einem großen Basissatz relativ einfach durch ein GGA-Funktional abschätzen lässt; wir sind somit in der Lage, den Basissatz-superpositionsfehler durch eine approximativere Methode zu minimieren.

**Tabelle 4.32: cp-korrigierte Adsorptionsenergie in kJ/mol der Nitroverbindungen auf (100)-Quarz mit dem TZVPPD Basissatz. Quarz ist mit q(100) abgekürzt.**<sup>H26</sup>

System\Methode	M06-2X-D3 <sup>a</sup> //M06-2X/6-31G <sup>**</sup>	PBE-D3//M06-2X/6-31G <sup>**</sup>	PBE-D3
q(100)-TNT(=)	13.7	14.8	18.5
q(100)-TNT(⊥)	9.4	11.7	15.9
q(100)-DNT(=)	9.3	14.7	18.2
q(100)-DNT(⊥)	9.6	14.0	18.3 <sup>b</sup>
q(100)-DNAn(=)	10.7	17.4	23.1
q(100)-DNAn(⊥)	10.5	15.4	23.5 <sup>b</sup>
q(100)-NTO(=)	13.8	19.4	22.0
q(100)-NTO(⊥)	6.6	17.8	17.5

<sup>a</sup> Durch Gleichung 143 bestimmt. <sup>b</sup> Optimierte Geometrie ist parallel.

**Tabelle 4.33: cp-korrigierte Adsorptionsenergie in kJ/mol der Nitroverbindungen auf (001)-Quarz, welches mit q(001) abgekürzt ist.**<sup>H26</sup>

System\Methode	PBE-D3/TZVPPD//PBE-D3/6-31G <sup>**</sup>	PBE-D3/6-31G <sup>**</sup>
q(001)-TNT(=)	22.3	22.1
q(001)-DNT(=)	20.2	21.4
q(001)-DNAn(=)	11.4	10.3
q(001)-NTO(=)	14.3	14.1

In Tabellen 4.32 und 4.33 sind die besten erhaltenen Adsorptionsenergien auf den q(100)- und q(001)-Oberflächen gezeigt. Der Basissatzeffekt ist, wie aus Tabelle 4.33 ersichtlich, relativ gering, und die Adsorptionsenergien mit PBE+D3 ergeben folgende Rangfolge:



$$q(100)\text{-DNAn}(=) > q(001)\text{-TNT}(=) \approx q(100)\text{-NTO}(=) \approx q(001)\text{-DNT}(=) > q(100)\text{-TNT}(=) \approx q\text{-DNT}(=) \\ > q(100)\text{-NTO}(\perp) > q(100)\text{-TNT}(\perp) > q\text{-NTO}(=) \gg q(001)\text{-DNAn}(=)$$

DNAn und NTO adsorbieren von daher vorzugsweise an (100)-Quarz, während TNT und DNT vorzugsweise an (001)-Quarz adsorbieren. In allen Fällen ist die parallele Struktur gegenüber der senkrechten bevorzugt, wobei mit höheren Bedeckungszahlen und somit erhöhten Molekül-Molekül-Wechselwirkungen DNT möglicherweise in einer senkrechten Orientierung vorliegt.

### 4.3 Im molekularen Festkörper

#### 4.3.1 Ethylacetat<sup>H27</sup>

Für molekulare Festkörper besitzen intermolekulare Wechselwirkungen eine entscheidende Bedeutung. Hier können sehr geringe Energieunterschiede für völlig unterschiedliche Strukturen (Polymorphe) verantwortlich sein, die dann wiederum verschiedene physikochemische und physikalische Eigenschaften zur Folge haben. Die Verwendung in nahezu allen industriellen Bereichen wird dadurch geprägt, so beispielsweise in der pharmazeutischen Industrie oder bei der Herstellung von hochenergetischen Verbindungen (Explosivstoffen).<sup>491</sup> Ein Teilgebiet, das der molekularen Co-Kristalle, bei denen unterschiedliche Moleküle gemeinsam in festen, molaren Verhältnissen miteinander kristallisieren, ist ein besonders gutes Studienobjekt. Es gehört in die Disziplin des „Crystal Engineering“, die unter anderem zum Ziel hat, gezielt bestimmte Kristallpackungen zu erzeugen. Das damit verbundene Modellieren der physikochemischen Eigenschaften hat in jüngster Zeit zunehmende Bedeutung in der pharmazeutischen Industrie gewonnen.<sup>492</sup> Durch die Veränderung der Eigenschaften von teils lange bekannten pharmazeutischen Wirkstoffen, lassen sich neue, patentierbare Arzneistoffe entwickeln. Co-Kristalle entstehen bevorzugt, wenn die eingesetzten, unterschiedlichen Moleküle miteinander ein stabileres Kristallgitter bilden, als die der reinen Einzelkomponenten.<sup>493-495.</sup>

Eine besondere Gruppe innerhalb der Co-Kristalle sind Solvate, Hydrate und Clathrate, bei denen übliche Lösungsmittel zusammen mit einem Zielmolekül kristallisieren. Ist das Lösungsmittel Wasser, so kommt man zu der großen Klasse der Hydrate und bilden die Wassermoleküle Käfigstrukturen um das Zielmolekül, so spricht man von der bedeutenden Klasse der Hydratclathrate. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen und die schwachen Wechselwirkungen zum Zielmolekül spielen daher eine herausragende Rolle und deren genauen Berechnungen im Kristallgitter können mehrere Disziplinen fundamental beeinflussen.

Gut geeignete Studienobjekte dafür sind kleine Moleküle, weil dadurch der Rechenaufwand geringer ist. Ebenso ist die Zahl der Arten intermolekularer Wechselwirkungen klein, was die Interpretation der Daten erleichtern sollte, wie bereits in der Einleitung erwähnt. Kleine Moleküle besitzen niedrige Schmelzpunkte, was andererseits die Schwierigkeit mit sich bringt, deren Kristallstrukturen mit Hilfe von Beugungsmethoden zu bestimmen. Durch Tieftemperaturkristallisation ist es kürzlich gelungen, die Kristallstruktur eines der gebräuchlichsten Lösungsmittel, dem Ethylacetat zu bestimmen. Es wird jährlich weltweit im Millionen-Tonnenmaßstab produziert,<sup>496</sup> ist häufig als Solvat zu finden (850 Solvate in der Cambridge Structural Database (CSD) von 3/2013) und besitzt eine Flexibilität der Konformation, durch die die Co-Kristallpartner beeinflusst werden,<sup>497</sup> während die Konformation im Festkörper unbekannt ist.

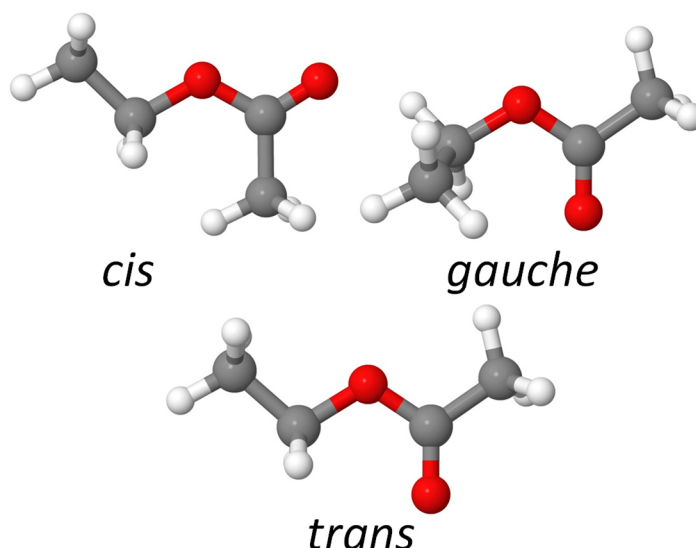


Abbildung 4.70: Die drei möglichen Konformere des Ethylacetat-Monomers: *trans*, *cis* und *gauche*.<sup>H27</sup>

Tabelle 4.34: Energieunterschied in kJ/mol zwischen dem *trans*-Isomer und den beiden anderen Isomeren von Ethylacetat. Für DFT wurde ein TZVPP Basissatz verwendet. W2(CC) impliziert W2 unter Verwendung von CCSD(T), und W2(CI) impliziert W2 unter Verwendung von QCISD(T), siehe Fußnote.<sup>H27</sup>

	$\Delta$ ( <i>trans-gauche</i> )	$\Delta$ ( <i>trans-cis</i> )
W2(CC) <sup>a</sup> /W1(CI) <sup>b</sup>	0.33	34.46
W2(CI)/W1(CI)	0.27	34.33
W1(CI)	0.33	34.30
$\Delta$ DZ(CI) <sup>c</sup>	0.44	34.58
B3LYP+D2	-0.13	29.65
B3LYP+D2*	-0.29	32.17
B3LYP+D3	0.11	32.14
B3LYP	1.65	33.72
PBE+D3	-0.17	30.58

<sup>a</sup> HF/aug'-cc-pV{Q,5}Z +  $\Delta$ CCSD/aug'-cc-pV{Q,5}Z +  $\Delta$ CCSD(T)/aug'-cc-pV{T,Q}Z <sup>b</sup> HF/aug'-cc-pV{T,Q}Z +  $\Delta$ QCISD/aug'-cc-pV{D,T}Z +  $\Delta$ QCISD(T)/aug'-cc-pV{D,T}Z <sup>c</sup> HF/aug'-cc-pV{D,T}Z +  $\Delta$ QCISD/aug'-cc-pV{D,T}Z +  $\Delta$ QCISD(T)/aug'-cc-pVDZ

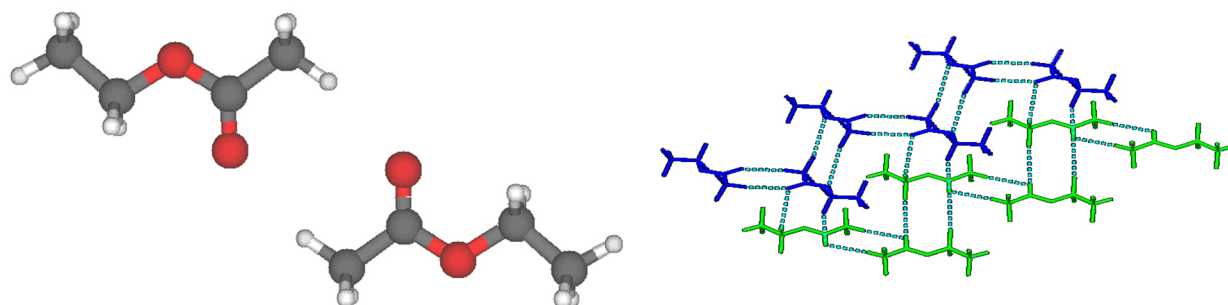
Ethylacetat in der Gasphase besitzt drei Konformere: *cis*, *trans* und *gauche*, wobei der Fokus früherer Rechnungen auf dem Energieunterschied zwischen *cis* und *gauche*<sup>498</sup> und *trans* und *cis*<sup>499,500</sup> lag (Abbildung 4.70). Schwingungsspektroskopische und quantenchemische Berechnungen stehen teils im Widerspruch, weshalb neuere, genauere Rechnungen notwendig sind. Hierbei ist nicht nur

aufzuklären, welches der Konformere in der Gasphase bevorzugt vorliegt, sondern auch ob sich dieses für den Festkörper, möglicher Weise durch intermolekulare Wechselwirkungen, verändert.

Das *trans*-Isomer ist das globale Minimum. Wie in Tabelle 4.34 gezeigt, ist der Unterschied zwischen CCSD(T) und QCISD(T) für Ethylacetat sehr gering (da es so gut wie keinen Multireferenzcharakter aufweist). Für B3LYP+D2, B3LYP+D2\* und PBE+D3 ist im Widerspruch zu den anderen Daten die *gauche*-Konfiguration des Ethylacetats das globale Minimum. Das *cis*-Konformer, das ein weiteres lokales Minimum darstellt, liegt etwa 34 kJ/mol über dem *trans*-Konformer.

Der geringe Energieunterschied zwischen dem *gauche*- und dem *trans*-Konformer hat weitere Konsequenzen: So sind beide Strukturen nahezu ähnlich häufig in der CSD zu finden, wenn Ethylacetat als Solvat vorliegt (Abbildung A.4.14 im Anhang). Die Flexibilität stellt eine der Eigenschaften des Moleküls dar, erklärt die vielseitige Verwendung als Lösungsmittel und die häufige Fehlordnung in Solvat-Kristallen.

Die Kristallstruktur des reinen Lösungsmittels enthält zwei unabhängige Moleküle, die in *trans*-Konformation vorliegen und über C-H...O Wasserstoffbrücken in Form von Dimeren verknüpft sind.



**Abbildung 4.71:** Das Ethylacetat-Dimer (links) und die Kristallstruktur (rechts). Die Dimere sind über weitere CH...O-Wasserstoffbrücken miteinander verbunden.<sup>H27</sup>

**Tabelle 4.35:** Die Dissoziationsenergie in kJ/mol und der C...O-Abstand des CO-Dimers in pm im Kristall und in der Gasphase. Für die DFT-Rechnungen wurde ein def2-QZVPPD Basissatz verwendet.  $\Delta DZ(Cl)$  ist in Tabelle 4.34 definiert.<sup>H27</sup>

	Exp.	W1(Cl)/ $\Delta DZ(Cl)$	$\Delta DZ(Cl)$	B3LYP			PBE			
					D2	D2*	D3		D2	D3
$D_e$		18.36	18.94	10.51	19.03	16.30	19.39	12.31	18.51	18.35
C...O	363 <sup>b</sup>	347 <sup>a</sup>	346	357	346	343	346	353	346	347
	351 <sup>b</sup>									

<sup>a</sup> Durch die Differenz von MP2/aug-cc-pV{D,T}Z MP2/aug-cc-pV{T,Q}Z und abgeschätzter Wert. <sup>b</sup> In der Einheitszelle existieren zwei unabhängige Ethylacetat-Moleküle, die jeweils anders verknüpft sind.

Somit bilden die Bausteine für die Kristallstruktur die kristallographisch unabhängigen Dimere, die in sich zentrosymmetrisch angeordnet sind (Abbildung 4.71). Deren Dissoziationsenergien werden durch PBE, B3LYP und B3LYP+D\* im Vergleich zu der besten verwendeten Methode (W1(Cl))

unterschätzt, während PBE+D2, B3LYP+D3 und B3LYP+D2 diese überschätzen, wie in Tabelle 4.35 gezeigt. Ähnlich verhält es sich mit den Bindungsabständen der Wasserstoffbrücken: DFT+D unterschätzt diese, während ohne Dispersionskoeffizienten der experimentelle und theoretisch beste Wert überschätzt wird. Auch der theoretisch beste Wert unterschätzt den C...O-Abstand um 4 pm, was darauf hinweist, dass die Abstände im Festkörper größer sind.

**Tabelle 4.36: Die intermolekularen Abstände (siehe Abbildung A.4.15 im Anhang) in pm und das Zellvolumen in [Å<sup>3</sup>].<sup>H27</sup>**

	exp.	B3LYP				PBE		
		+D2	+D2*	+D3		+D2	+D3	
Dispersion								
O1...C2	362.6	355.0	348.2	347.8	369.8	350.6	353.7	360.9
O1A...C2A	351.0	338.5	337.6	337.1	354.2	343.6	344.3	357.7
O2...C4A	379.8	347.3	353.6	360.2	393.0	356.4	371.5	490.4
Zellvolumen	515	427	461	461	575	462	498	620

Zusätzlich zu den Gasphasenrechnungen wurden DFT-D-Rechnungen auch im Festkörper durchgeführt, wobei die Strukturen voll optimiert wurden (siehe Tabellen A.4.6 und 4.36). Die intramolekularen Abstände stimmen erwartungsgemäß gut mit den B3LYP+D2-Werten überein. Die intermolekularen Abstände hingegen werden mit DFT zumeist unterschätzt, wobei die Abstände des Dimers in der Gasphase von 346 (Tabelle 4.35) nach 355 und 339 pm (Tabelle 4.36) für B3LYP+D2 und von 343 nach 348 und 338 pm für B3LYP+D2\* aufspalten. Die B3LYP-Werte ohne Dispersionskorrekturen sind sehr nahe an den experimentellen Werten, und wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, verschlechtern diese daher die Ergebnisse. Das geschieht, obwohl das Ethylacetat-Dimer relativ gut beschrieben wird, was sich in dem Zellvolumen widerspiegelt, das mit B3LYP+D2 um 20% und B3LYP+D2\* und mit B3LYP+D3 um 10 % unterschätzt wird. Das liegt vor allem an dem Abstand der beiden Dimere, der mit B3LYP+D2 um 30 pm und mit B3LYP+D3 bzw. B3LYP+D2\* um 25 pm zu kurz ausfällt. Zwar können wir davon ausgehen, dass thermische und Anharmonizitätseffekte dazu führen, dass das Ergebnis bei null Kelvin ein etwas geringeres Zellvolumen und geringere intermolekulare Abstände besitzt, jedoch sollte dieser Effekt maximal 5% ausmachen.

Eine weitere Untersuchung mit verschiedenen Funktionalen führte zu weiteren Ergebnissen: vdW-DF2<sup>501,502</sup> gibt ein Zellvolumen von 419 Å<sup>3</sup>, PBE-TS<sup>503</sup> von 486 Å<sup>3</sup>, RPBE+D3 von 513 Å<sup>3</sup>, optB88-vdW<sup>504,505</sup> von 478 Å<sup>3</sup>. PBE-TS weicht hier relativ stark von PBE+D3 ab (beide Methoden liefern ansonsten oft relativ ähnliche Resultate), und RPBE+D3 gibt im direkten Vergleich mit dem Experiment die besten Werte.

Diese Ergebnisse für Moleküle, verknüpft durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen, zeigen ebenso wie die Ergebnisse in Kapitel 4.2.1, dass DFT+D für molekulare Festkörper und periodische Systeme noch keine hinreichend hohe Genauigkeit besitzt. Die Resultate sind für verschiedene Dichtefunktionale sehr unterschiedlich, wobei nicht eindeutig ist, ob die Systeme nun adäquat beschrieben werden können. In den folgenden Kapiteln werden wir weitere molekulare Festkörper untersuchen.

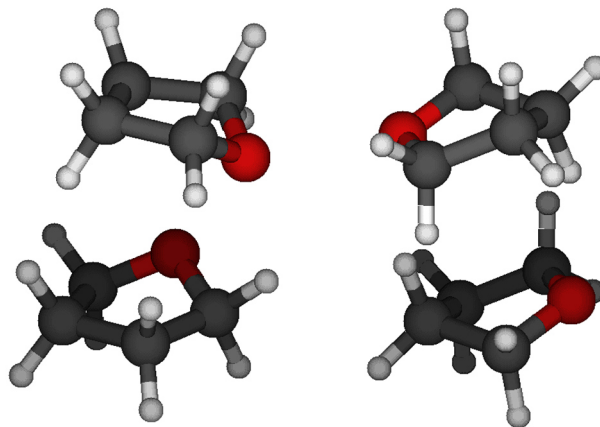
### 4.3.2 THT und THF<sup>H28</sup>

Der äußerst charakteristische Geruch von Tetrahydrothiophen (THT) wird normalerweise mit dem Geruch von brennbaren bzw. explosiven Gasen assoziiert. Erdgas wie Methan ist jedoch nahezu geruchlos, und dieser Irrtum rührt daher, dass das sehr geruchsintensive THT den gebräuchlichen Gasen wie Methan (Erdgas), Ethan, Propan und *n*-Butan zugesetzt wird, um vor dem explosiven Charakter zu warnen. THT wird wie die meisten organischen Schwefelverbindungen als extrem intensiv und bereits in geringsten Mengen als äußerst übelriechend wahrgenommen. Dies ist sicherlich auf einen evolutionären Effekt zurückzuführen: Verrottetes Fleisch ist giftig und verschiedene, schwefelhaltige Verbindungen entstehen im Zersetzungsprozess, hauptsächlich durch die Reaktion der Aminosäure Cystein. Aus diesem Grund haben die Säugetiere, die einen höchst empfindlichen Geruchssinn für organische Schwefelverbindungen entwickelt haben und diesen Geruch als unangenehm empfinden, in der evolutionären Auslese überlebt. Hingegen wird der Geruch des ähnlich gebauten Tetrahydrofuran (THF) weniger leicht wahrgenommen und auch nicht als derart unangenehm empfunden. Es ist wie Ethylacetat ein häufig eingesetztes Lösungsmittel und wird häufig in der Produktion chemischer Stoffe, speziell von Polymeren, eingesetzt. Es werden etwa zweihunderttausend Tonnen THF im Jahr produziert. Beide Moleküle werden sehr häufig als Solvat im Kristallgitter eingebaut.

Das Interesse an den Unterschieden zwischen beiden so ähnlichen Molekülen, die sich möglicherweise auch in den Kristallstrukturen wieder finden sollte, veranlasste uns, vergleichende Berechnungen anzustellen. Diese sollten einen Aufschluss über die schwachen, intermolekularen Wechselwirkungen der Moleküle untereinander ergeben, können aber auch bei korrekter Beschreibung die Grundlage für Studien liefern, bei denen die evolutionär entwickelten, besonderen olfaktorischen Sensoren von Säugetieren untersucht werden.

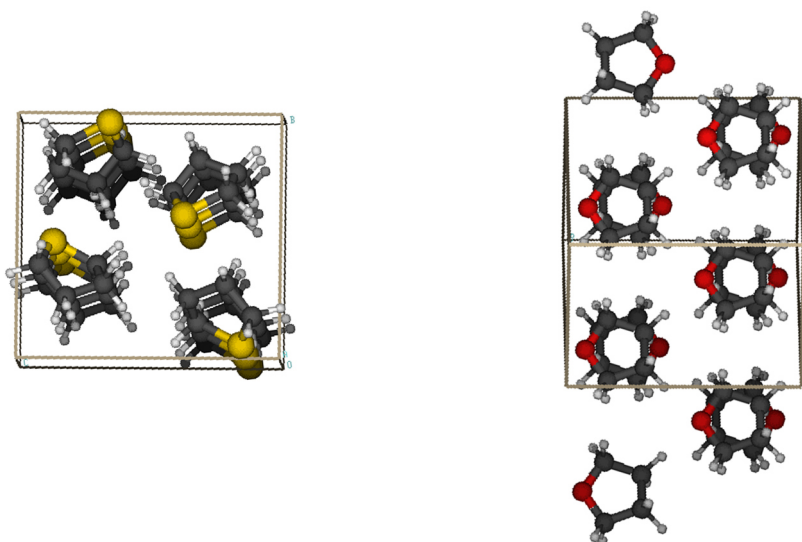
Die Kristallstruktur von THT wurde von den Kooperationspartnern gemessen, während die von THF in der Literatur zu finden ist.<sup>506</sup>

Wie im Fall von Ethylacetat wurden für THT und THF zunächst die beiden Konformationen (Wanne und Twist) berechnet und anschließend die Dimere, Trimere usw., basierend auf den bislang beschriebenen supramolekularen Synthonen für die Verknüpfung der Moleküle. Bei allen verwendeten Methoden ist die Twist-Form beider Moleküle stabiler (die Differenz  $\Delta$  für THT reicht von 8.20 für PBE+D3 bis 9.64 kJ/mol für B3LYP+D3 und für THF von 0.31 für B3LYP+D3 bis 0.63 kJ/mol für PBE+D3). Für das Dimer sind beide Moleküle übereinander orientiert, so dass es zwei mögliche Orientierungen gibt: Diejenige, in der das Schwefel- bzw. Sauerstoffatom über dem C(1)-Atom des benachbarten Moleküls steht und diejenige, in der es über dem zweiten positioniert ist (Abbildung 4.72). Beide Anordnungen stellen Minima dar, mit einem sehr geringen Energieunterschied von weniger als 0.8 kJ/mol. Im Fall der Dimere ist die Wechselwirkung durch Dispersion dominiert, und zwar für THF überraschenderweise mehr als für THT: für B3LYP+D3 beträgt der Dispersionsanteil des THT-Dimers 22.0 kJ/mol, für das THF-Dimer 23.1 kJ/mol. Die Dipolmomente der einzelnen Moleküle THF und THT sind überraschenderweise nur leicht verschieden: Das Dipolmoment von THT beträgt 0.88 e  $a_0$ , das von THF 0.73 e  $a_0$  (berechnet mit B3LYP+D3).



**Abbildung 4.72:** Die zwei Minima des THF-Dimers. Links die D1, rechts die D2-Orientierung. Die Kohlenstoffatome sind in dunkelgrau, die Wasserstoffatome in weiß, und Sauerstoff in rot dargestellt.<sup>H28</sup>

Die oben genannten relativ kleinen Energieunterschiede haben, wie wir sehen werden, einen deutlichen Einfluss auf die Kristallpackung: Während THF in den verschiedenen, übereinander positionierten Dimeren (in der D2-Konformation, siehe Abbildung 4.72) orientiert ist, bildet THT eine eher T-förmige Anordnung aus. Die beiden Kristallpackungen sind mit den intermolekularen Wechselwirkungen in den Abbildungen 4.74 und A.4.16 im Anhang dargestellt. Die verschiedenen Moleküle in einer periodischen Richtung machen deutlich, wie unterschiedlich die Moleküle angeordnet sind.



**Abbildung 4.73:** Eine Darstellung der Einheitszelle von THT (links) und THF (rechts) zusammen mit weiteren Molekülen in eine Richtung. Für THF ist die Anordnung der Dimere (staggered) gut erkennbar, während für THT die Moleküle eclipsed orientiert sind. Die Kohlenstoffatome sind in dunkelgrau, die Wasserstoffatome in weiß, Schwefel in gelb und Sauerstoff in rot dargestellt.<sup>H28</sup>

Die verschiedenen Anordnungen wurden in der Gasphase neu optimiert: Ausgehend vom Dimer wurden die verschiedenen Trimere und Tetramere aus der Einheitszelle herausgeschnitten und neu optimiert. Für THF taucht das Dimer in allen Strukturen auf, für THT jedoch nicht (Abbildung A.4.17 im Anhang). Die Dissoziationsenergien (Tabelle 4.37) der THF-Strukturen sind selbst für THT, auf dieser Struktur gerechnet, günstiger. Die Sublimationsenergie ist im Vergleich zu den Dissoziationsenergien des Dimers um einen Faktor von 5-6 größer, was zeigt, welchen Einfluss die kooperativen Effekte spielen. Weder das Dimer, noch das Tetramer hat in beiden Fällen (THT und THF) eine ähnlich große Dissoziationsenergie.

Die benutzten DFT-Methoden geben in allen Fällen vergleichbare Werte: Ähnlich wie beim Ethylacetat könnte angenommen werden, dass diese sehr genaue Kristallstrukturen liefern.

**Tabelle 4.37: Dissoziationsenergien pro Molekül in kJ/mol vom Dimer bis hin zum periodischen Modell.** <sup>H28</sup>

Methode	THT					THF				
	Dimer		Trimer	Tetramer	Periodisch	Dimer		Trimer	Tetramer	Periodisch
	D1	D2		Einheitsz.		D1	D2		Einheitsz.	
B3LYP+D3	10.0	9.8	9.4	14.3	100.2	10.3	10.2	13.9	17.9	80.5
PBE0+D3	10.1	10.0	9.7	14.2	60.0	9.8	9.7	13.3	17.1	51.5
PBE+D3	10.4	10.4	9.9 <sup>a</sup>	14.1 <sup>b</sup>	59.0 <sup>c</sup>	10.8	10.0	13.8 <sup>d</sup>	17.6 <sup>e</sup>	50.4 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> An der THF-Geometrie: 15.5 kJ/mol. <sup>b</sup> An der THF-Geometrie: 19.6 kJ/mol. <sup>c</sup> An der THF-Geometrie: 57.6 kJ/mol. <sup>d</sup> An der THT-Geometrie: 10.5 kJ/mol. <sup>e</sup> An der THT-Geometrie: 15.1 kJ/mol. <sup>f</sup> An der THT-Geometrie: 46.6 kJ/mol.

**Tabelle 4.38: Zellvolumina in [Å<sup>3</sup>] von THT und THF. Werte, die mehr als 10 Å<sup>3</sup> vom Experiment - 3%-Wert (um Temperatureffekte zu berücksichtigen) abweichen, sind in orange, und diejenigen, die mehr als 20 Å<sup>3</sup> vom Experiment-3%-Wert abweichen, sind in rot dargestellt, der Rest in grün.** <sup>H28</sup>

THT		THF	
Experiment	490	Experiment	403
Experiment - 3%	475	Experiment - 3%	391
B3LYP+D2	420	B3LYP+D2	345
B3LYP+D2*	424	B3LYP+D2*	348
B3LYP+D3	446	B3LYP+D3	384
B3LYP	545	B3LYP	512
PBE+D2	433	PBE+D2	361
PBE+D3	466	PBE+D3	404
PBE-TS	471	PBE-TS	396
PBE	615	PBE	496
RPBE+D3	471	RPBE+D3	419
RPBE	763	RPBE	601
PBE0+D3	458	PBE0+D3	390
PBE0-TS	466	PBE0-TS	392
PBE0	549	PBE0	492
vdW-DF2	428	vdW-DF2	355
BLYP+D3	449	BLYP+D3	404
optB88-vdW	464	optB88-vdW	390

**Tabelle 4.39: Energieunterschiede in kJ/mol von THT auf THF und THT auf THT gerechneten Kristallstruktur, als auch THF auf THT und THF auf THF gerechnet. Eine positive Energie bedeutet, dass die jeweilige THT/THF-Kristallstruktur stabiler ist.** <sup>H28</sup>

	THT@THT - THT@THF	THF@THF - THF@THT
B3LYP+D2	27.8	27.3
B3LYP+D3	8.1	
BLYP+D3	11.1	
optB88-vdW	8.3	23.5
PBE+D2	11.1	22.1
PBE+D3	5.6	15.1
PBE	2.5	-3.2
PBE-TS	7.2	22.5
RPBE+D3	12.7	13.1
RPBE	1.5	-14.4
vdW-DF2	17.8	

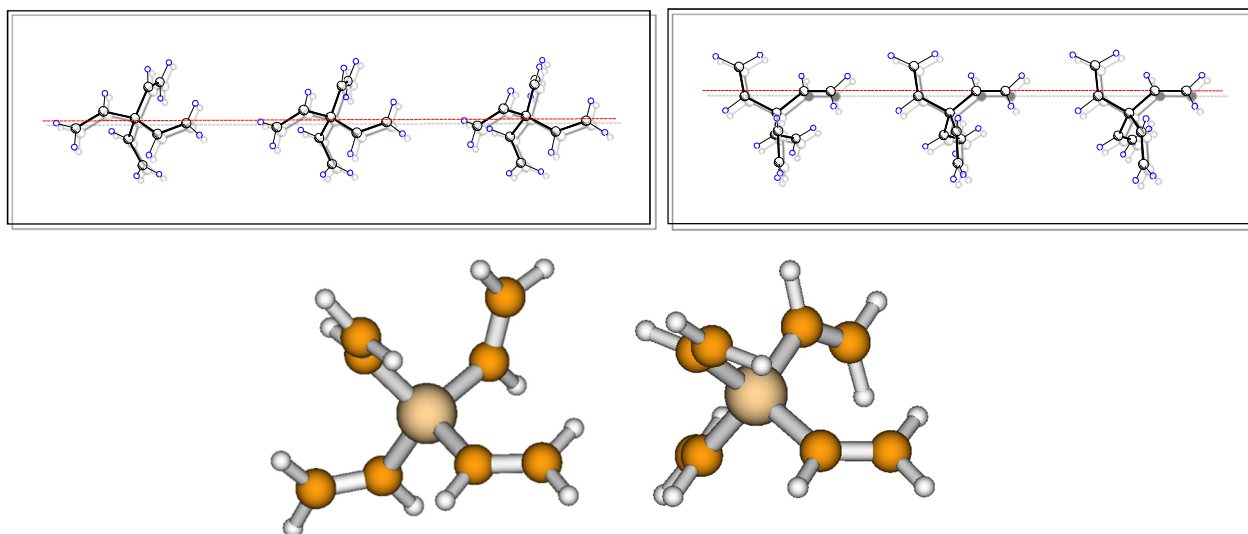
Bei der Betrachtung der Zellvolumina trifft dies jedoch nicht zu (Tabelle 4.38). Hier gibt es, wie im Fall von Ethylacetat, nur einige wenige Methoden, die mit dem Experiment vergleichbare Ergebnisse liefern, vor allem diejenigen, die im Hinblick auf den Festkörper entwickelt wurden (PBE-TS, PBE0-TS und optB88-vdW). Alle anderen Methoden weichen beim Bestimmen der Zellvolumina entweder für THT oder THF vom experimentellen Wert ab.

Auch der Energieunterschied der verschiedenen Kristallstrukturen, wenn anstelle von THF THT auf der THF-Geometrie ausgehend optimiert wird und anstelle von THT THF auf der THT-Geometrie optimiert wird (Tabelle 4.39) weist recht große Unterschiede auf. Bei Analyse der dispersionskorrigierten Funktionale liegen die erhaltenen Werte zwischen 5.6 (PBE+D3) und 27.8 (B3LYP+D2) kJ/mol, für die die THT-Struktur für THT stabiler ist als die THF-Struktur. Umgekehrt ist die THF-Struktur für THF zwischen 13.1 (RPBE+D3) und 27.3 (B3LYP+D2) stabiler als die THT-Struktur. Lediglich die unkorrigierten Funktionale geben hier die falsche Struktur wieder, was für Kristallstrukturen wie THT und vor allem THF, die vor allem durch Dispersion miteinander gebunden sind, nicht überraschend ist.

#### 4.3.3 Tetravinyl(Elementgruppe-14)-verbindungen <sup>H29</sup>

Tetravinyl(Elementgruppe-14)-Verbindungen sind eng verwandt mit den Tetraethyl(Elementgruppe-14)-Verbindungen, wovon Tetraethylblei der bekannteste Vertreter ist. Tetraethylblei wurde jahrelang (und wird in Entwicklungsländern bis heute) als Antiklopfmittel in Kraftstoffen eingesetzt. Da die Blei-ethylbindung (wie die Blei-vinylbindung) relativ schwach ist, werden dabei Ethylradikale erzeugt, die die Oktanzahl (bzw. die langen Ketten) der Paraffine erhöhen. Ähnliche Eigenschaften von Tetravinylsilan werden neuerdings verwendet, um Polymere auf Oberflächen herzustellen und diese so zu beschichten.<sup>507,508</sup> Der Hintergrund hierfür ist die hohe UV-Absorption, die polymerisierte Tetravinyl(Elementgruppe-14)-Verbindungen besitzen.<sup>509</sup>





**Abbildung 4.74: Der Unterschied der Orientierung der Moleküle zueinander zwischen den alpha- und beta-Konfiguration (oben) von Tetravinylkohlenstoff. Im Gegensatz dazu sind die Unterschiede zwischen beta- und gamma Konfiguration (unten) bereits im Monomer erkennbar.** <sup>H29</sup>

Die fünf kristallographisch untersuchten Tetravinylverbindungen der Elementgruppe 14 stellt unter verschiedenen Gesichtspunkten eine besondere homologe Reihe dar.<sup>510</sup> Mit gleicher Valenzelektronenkonfiguration und mit jeweils gleichen Liganden der fünf Vertreter sind im Grundzustand der Moleküle symmetrische Konformationen denkbar, die wiederum in Kristallpackungen mit hoher Symmetrie, vielleicht sogar im gleichen Gittertyp (isomorph) kristallisieren. Als Einkristalle wurden drei Kristallformen für die Reihe gefunden, in denen jeweils ein unabhängiges Molekül mit  $C_1$  Symmetrie existiert (siehe Abbildung 4.74). Für Tetravinylmethan wurden zwei Kristallstrukturen bestimmt (Polymorphie), eines in einer chiralen Raumgruppe, (alpha-Phase) das andere in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe als konformatives Racemat (beta-Phase). Die Reihe ist als Testfall für quantenchemische Berechnungen bestens geeignet, auch wenn weitere existente polymorphe Formen nicht auszuschließen sind. Zunächst ist festzustellen, ob die jeweiligen, experimentell bestimmten Konformationen, sowohl für die leichten als auch für die schweren Moleküle als energetische Minima berechnet werden (Tetravinylsilan und Tetravinylgerman wurde lediglich die beta-Phase, Tetravinylzinn und Tetravinylblei die gamma-Phase gefunden). Sollte dies nicht der Fall sein, ist die Frage offen, ob die Konformation durch die jeweilige Kristallpackung, d.h. durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst wird. Weiterhin könnte bei dem Übergang von einem Kristallgittertyp zum nächsten in der Reihe der Elemente Polymorphie zu beobachten sein und die d- bzw. f-Elektronen könnten einen Einfluss auf die Konformation der Moleküle haben. Als Test für mögliche Polymorphie lässt sich die Gitterenergie für eine Kristallstruktur in der des jeweils anderen innerhalb der Gruppe-14 vergleichen.

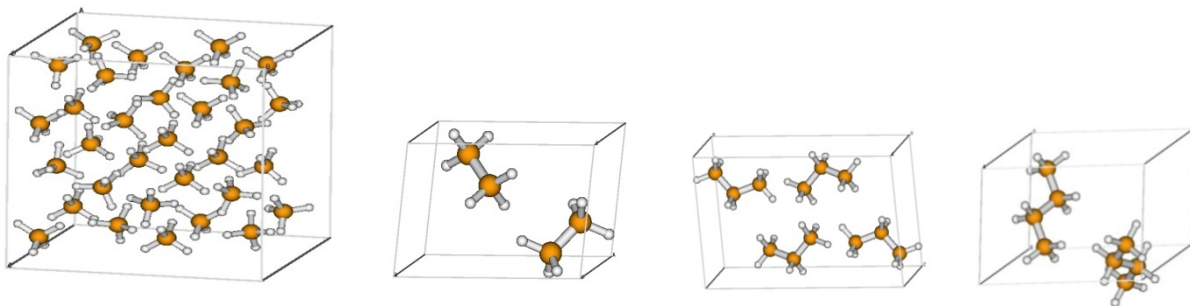
**Tabelle 4.40: Sublimationsenergien und Sublimationsenthalpien für Tetravinylsilan und Tetravinylgerman für verschiedene Funktionale und Konformationen. Die Kristallstrukturen mit den tiefsten Energien sind jeweils gelb markiert, wobei in beiden Fällen experimentell lediglich die beta-Phase gefunden wurde.<sup>H29</sup>**

	Phase	Tetravinylsilan			Tetravinylgerman		
		Sublimations Energie	Sublimations Enthalpie	Inklusive 3 Körper	Sublimations Energie	Sublimations Enthalpie	Inklusive 3 Körper
BLYP+D3	alpha	-85.6	-80.8	-73.9	-87.7	-82.2	-75.4
	beta	-85.9	-80.3	-73.4	-88.0	-82.3	-75.5
	gamma	-89.0	-81.8	-74.3	-93.9	-87.2	-79.7
PBE+D3	alpha	-73.7	-68.1	-61.8	-74.1	-68.6	-62.5
	beta	-73.6	-68.0	-61.8	-74.3	-68.6	-62.4
	gamma	-73.9	-66.6	-61.3	-76.1	-69.4	-62.7
RPBE+D3	alpha	-90.4	-84.7	-78.5	-92.3	-86.8	-80.6
	beta	-90.2	-84.6	-78.3	-93.9	-88.2	-79.1
	gamma	-91.5	-84.2	-77.5	-94.6	-87.9	-81.1
optB88-vdW	alpha	-52.9	-47.3		-51.2	-45.7	
	beta	-53.3	-47.6		-51.2	-45.5	
	gamma	-52.8	-45.5		-54.2	-47.5	
vdW-DF2	alpha	-35.0	-29.3		-33.2	-27.7	
	beta	-34.7	-29.1		-33.6	-27.9	
	gamma	-34.1	-26.9		-35.0	-28.2	

Die Ergebnisse für Tetravinylsilan und Tetravinylgerman sind in Tabelle 4.40 gezeigt, die der anderen Tetravinylverbindungen im Anhang in Tabellen A.4.7 und A.4.8. Für alle Verbindungen wird deutlich, wie groß der Unterschied in den Sublimationsenthalpien für die verschiedenen Dichtefunktionale berechnet wird: Die Sublimationsenergie für RPBE+D3 ist nahezu einen Faktor drei größer als die mit vdW-DF2 berechnete. Die drei Kristallstrukturen liegen dennoch energetisch sehr nahe beieinander (die Abweichung beträgt nie mehr als 10%)- für Tetravinylkohlenstoff sagen nahezu alle Funktionale die alpha-Konfiguration als die stabilste voraus. Die beta-Konfiguration, welche experimentell die Tieftemperaturphase darstellt, ist lediglich für vdW-DF2 energetisch günstiger. Für Tetravinylsilan, für das die Kristallstruktur lediglich in der beta-Phase gefunden wurde, scheint, je nach Funktional, alpha- oder gamma thermodynamisch vorteilhaft zu sein. Für Tetravinylgerman ist (nicht in Übereinstimmung mit dem Experiment) bereits die gamma-Phase bevorzugt, ebenso wie (in Übereinstimmung mit dem Experiment) für Tetravinylzinn und Tetravinylblei.

Trotz der sehr großen Unterschiede in den Sublimationsenergien und Sublimationsenthalpien geben alle Dichtefunktionale sehr ähnliche Energieunterschiede für die Reihe der valenzelektronenisoneren Formen der Gruppe-14 Tetravinylverbindungen.

#### 4.3.4 Alkankristalle<sup>H7</sup>



**Abbildung 4.75: Die Kristallstrukturen von Methan (Raumgruppe  $P4m2$ ), Ethan ( $P2_1/n$ ), Propan ( $P2_1/n$ ) und  $n$ -Butan ( $P2_1/c$ ) (von links nach rechts). In der Einheitszelle von Methan sind 32 Methan-Moleküle ( $Z=32$ ) zu finden, in Ethan ist  $Z=2$ , in Propan  $Z=4$ , und in  $n$ -Butan ist  $Z=2$ . Die Wasserstoffatome sind in weiß, die Kohlenstoffatome in braun dargestellt.<sup>H7</sup>**

$n$ -Alkane im Kristallgitter können als Prototypen van-der-Waals verknüpfter, organischer Verbindungen aufgefasst werden. Überraschender Weise gibt es wenige Rechnungen an diesen Systemen, obwohl diese im Festkörper Eigenschaften besitzen, deren Ursachen lange ungeklärt waren. Darüber hinaus ist erwähnenswert, dass Molekülanordnungen wie in Abbildung 4.75 dargestellt, in dieser Form auch auf Oberflächen von Ionengittern zu finden sind, wie beispielsweise der *rot*-Konfiguration von Methan (siehe Kapitel 4.2.1). Auch Ethan befindet sich bei hohen Besetzungszahlen in einer ähnlichen Orientierung wie im Molekülkristall.

Bei den  $n$ -Alkanen, die als Stammsystem aller homologen Reihen aufgefasst werden können, sind die Effekte der Dispersionswechselwirkungen deutlich. Ein interessanter und seit mehr als 100 Jahren bekannter Effekt ist für die Schmelzpunkte dieser homologen Reihe zu beobachten: Aufgrund der Kettenlänge, Masse und der Wechselwirkungsenergien zwischen den Einzelmolekülen würde man erwarten, dass die Schmelzpunkte mit der Zahl der Kohlenstoffatome monoton ansteigen, wie dies für die Siedepunkte zutrifft. Von Methan bis hin zu Propan ist jedoch festzustellen, dass die Schmelzpunkte der Verbindungen zunächst alternierend ab- und nicht wie erwartet zunehmen, wobei Propan den niedrigsten Schmelzpunkt aller organischen Verbindungen besitzt.<sup>511</sup> Als Ursache wurden Packungseffekte identifiziert, wobei Methan, Ethan, Propan und  $n$ -Butan in einer vereinfachten, zweidimensionalen Darstellung als Dreiecke, Rechtecke, Fünfecke und schiefe Sechsecke symbolisiert sind, bei denen Fünfecke am schlechtesten packen, da diese nicht einfach periodisch anzuordnen sind.<sup>511</sup> Dadurch gibt es Lücken zwischen den Molekülen, die weniger Kontakte und damit van-der-Waals Wechselwirkungen zulassen. Neben den Molekülgeometrien spielen aber auch weitere Effekte eine Rolle. Beispielsweise kann der für eine homologe Reihe der relativ hohe Schmelzpunkt von Methan auf Entropieeffekte zurückgeführt werden. Durch ihre nahezu sphärische Struktur können die Methan-Moleküle als gehinderter Rotor im Festkörper fungieren, was eine Stabilisierung verursacht. Dies ist wahrscheinlich auch einer der Gründe dafür, warum die Kristallstruktur oft nur fehlgeordnet vorgefunden wurde<sup>512,513</sup> und wir auf die Struktur von deuteriertem Methan zurückgreifen mussten.<sup>514</sup> Da sich die Packungen in anderen homologen Reihen, beispielsweise der  $\alpha,\omega$ -Diole oder  $\alpha,\omega$ -Thiole ähnlich alternierend verhalten, bietet es sich an, eine systematische Studie dieser Effekte anzufertigen, was zu deren Verständnis beitragen könnte.

Um Schmelztemperaturen korrekt zu beschreiben, müsste jedoch die flüssige Phase am Phasenübergang erfasst werden. Deren Beschreibung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, daher greifen wir auf die Sublimationsenthalpien zurück, die mit den Schmelztemperaturen für die *n*-Alkane korreliert sind.<sup>515-517</sup>

**Tabelle 4.41: Experimentelle Ergebnisse für die Alkankristalle: Schmelzpunkt, Sublimationsenthalpie, Zellvolumen und die Anzahl der Moleküle in der Einheitszelle. Das Zellvolumen ist das gemessene Zellvolumen, welches mit Ausnahme von Propan leicht unter dem Schmelzpunkt gemessen wurde. Da Propan sowohl leicht unter dem Schmelzpunkt, als auch bei tieferen Temperaturen gemessen wurde, können die anderen Volumina zu tiefen Temperaturen skaliert werden.**<sup>H7</sup>

	Schmelzpunkt [K]	Sublimationsenthalpie $\Delta H$ (kJ/mol)	Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	Zellvolumen bei null K [ $\text{\AA}^3$ ]	Moleküle in Zelle
Methan	90.7	9.7 (53-91K)	1560	1444	32
Ethan	89.9	20.5 (90 K)	139	129	2
Propan	85.5	28.5 (86 K)	364.9	364.9	4
<i>n</i> -Butan	134.9	35.9 (107 K)	239.1	221.4	2

**Tabelle 4.42: Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE, Zero Point Vibrational Energy), thermische Effekte auf die Sublimationsenthalpie und Entropie der Alkankristalle in der starrer-Rotor-harmonischen (RRHO) Näherung pro Molekül. Speziell für Methan ist diese Näherung wahrscheinlich ungenau. Als Temperatur für die thermische  $\Delta H - \Delta H_T$ -Berechnung wurde der Schmelzpunkt herangezogen. Alle Werte wurden periodisch unter Verwendung von PBE+D2 und plane-waves (mit einem cutoff von 800 eV) gerechnet.**<sup>H7</sup>

	ZPVE (kJ/mol)	$\Delta H_0 - \Delta H_T$ (kJ/mol)	Entropie [J/mol K]	Entropie $\times T$ (kJ/mol)
CH <sub>4</sub>	3.870	-1.36	-115.56	-10.48
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.965	-1.98	-170.05	-15.29
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.573	-1.50	-182.85	-15.63
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6.230	-2.04	-208.05	-28.07

In Tabelle 4.41 sind die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst, wobei die gemessene Kristallstruktur von Ethan, das hier in der  $P2_1/n$  Raumgruppe vorliegt,<sup>335,336</sup> älter als die von Propan und *n*-Butan ist.<sup>337</sup> Propan wurde bei einer Temperatur von 30 K in einem Kaltgasstrom ausgehend von flüssigem Helium gemessen. Die Zellvolumina wurden durch Extrapolation, basierend auf der Zellexpansion anderer *n*-Alkane beim Erwärmen bis zum Schmelzpunkt, entsprechend skaliert.

Um die Sublimationsenergien mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können, müssen zusätzlich die Nullpunktsschwingungen und die thermischen Energien (in Tabelle 4.32) berechnet werden. Die Nullpunktsschwingungskorrektur ist positiv und bei Methan am geringsten, dann folgen Propan und Ethan. Die Entropieeffekte sind recht groß im Vergleich zur Enthalpie, was wiederum bedeutet, dass sie für die Schmelzpunkte eine relativ große Rolle spielen. Speziell für Methan bewegen sich die Entropieeffekte in der gleichen Größenordnung wie die Sublimationsenthalpie

(siehe Tabelle 4.43), was wiederum die Annahme bestätigt, dass diese Effekte für Methan von Bedeutung sind. Gerade für die Entropieeffekte und die niedrigen Schwingungsmoden bricht die RRHO-Näherung jedoch zusammen, so dass hier keine genauen Aussagen getroffen werden können.

**Tabelle 4.43: Freie Sublimationsenthalpie  $\Delta G$  in kJ/mol, Zellvolumen in  $\text{\AA}^3$ , Packungsdichte und Packungskoeffizient von verschiedenen Methoden im Vergleich zum Experiment. „Fragment“ entspricht der Fragment-basierten Methode, die in Kapitel 3.2.2 vorgestellt wurde.<sup>H7</sup>**

CH <sub>4</sub>	Exp.	PBE+D	B3LYP+D2	B3LYP+D2*	B3LYP+D3	HSE+D	PBE0+D	Fragment
Freie Sublimationsenthalpie	12.21 <sup>a</sup>	14.23	15.84					
Zellvolumen bei T=0	1444	1349	1202	1376		1358		
Packungsdichte	0.690	0.630	0.707					
Packungskoeffizient	63.1	67.2	74.4					
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	exp.	PBE+D	B3LYP+D2	B3LYP+D2*	B3LYP+D3	HSE+D	PBE0+D	Fragment
Freie Sublimationsenthalpie	24.44 <sup>a</sup>	28.73	32.06	14.34	26.9	21.24	19.97	19.17
Zellvolumen bei T=0	129	113.8	105.5	121.2	118.5	114.2	114.2	140.5
Packungsdichte	0.772	0.875	0.944	0.822	0.841	0.872	0.872	0.709
Packungskoeffizient	70.0	79.2	83.9	74.3		78.4	78.4	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	exp.	PBE+D	B3LYP+D2	B3LYP+D2*	B3LYP+D3	HSE+D	PBE0+D	Fragment
Freie Sublimationsenthalpie	32.55 <sup>a</sup>	35.07	41.11	38.27	25.22	27.37	25.17	32.11
Zellvolumen bei T=0	364.9	324.4	302.5	343.1	337.0	326.1	324.3	353.0
Packungsdichte	0.801	0.901	0.966	0.851	0.956	0.896	0.901	0.828
Packungskoeffizient	63.3	76.0	80.2	72.0		75.2	75.5	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	exp.	PBE+D	B3LYP+D2	B3LYP+D2*	B3LYP+D3	HSE+D	PBE0+D	Fragment
Freie Sublimationsenthalpie	40.01 <sup>a</sup>	45.46	56.04	33.45	40.42	30.65	31.20	37.37
Zellvolumen bei T=0	221.4	194.4	180.5	208.3	212.4	194.1	193.8	256.0
Packungsdichte	0.871	0.991	1.067	0.925	0.907	0.992	0.994	0.762
Packungskoeffizient	65.9	73.5	77.9	69.0	68.0	73.4	73.4	

<sup>a</sup> Die experimentelle Energie wurde um thermische Effekte und die Nullpunktschwingung korrigiert.

Beim Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Methoden in Tabelle 4.43 fällt auf, dass DFT+D, wie im vorherigen Kapitel, das experimentelle Zellvolumen in allen Fällen unterschätzt. B3LYP+D3 bringt zwar eine leichte Verbesserung im Vergleich zu B3LYP+D2, aber B3LYP+D2\* ist für die Zellvolumina von Ethan und Propan immer noch etwas besser als B3LYP+D3.

Die in Kapitel 3.2.2 und Abbildungen 3.26-3.27 vorgestellte fragmentbasierte Dimermethode ("Fragment") gibt exzellente Ergebnisse für Propan, das am genauesten experimentell bestimmt wurde, überschätzt jedoch als einzige Methode die Zellvolumina von Ethan und *n*-Butan (wenn die Volumina nicht für die thermischen Effekte, wie in Tabelle 4.29 geschehen, skaliert werden würden, ergäbe es auch hier eine gute Übereinstimmung). Dennoch ist es die einzige Methode, die systematisch verbessert werden und die damit bessere Ergebnisse erzielen kann. Vor allem der Gebrauch einer besseren Low-Level-DFT-Methode würde die Zellvolumina von Ethan und *n*-Butan verbessern, da in beiden Fällen eine höhere Dichte vorliegt als für Propan. Für *n*-Butan ist die Kurve um das Minimum sehr flach, wie Abbildung 3.25 zeigt.

PBE+D2 überschätzt alle Sublimationsenergien und unterschätzt somit auch die Zellvolumina, während HSE+D2 sowie PBE0+D2 (die beide sehr nahe beieinander liegen) sowohl die Sublimationsenergien als auch die Zellvolumina unterschätzen. Ein Hauptproblem in allen

Dichtefunktionalen ist die Fehlerkompensation, die zwischen der Dispersionskorrektur und den Funktionalen speziell für Festkörper ausbalanciert sein muss.

Dies zeigt, wie schwierig es ist, genaue Ergebnisse für Molekülkristalle zu erhalten, und dass geringe Fehler große Auswirkungen, speziell für die Zellvolumina, haben können. Keine der benutzten Methoden gibt ausreichende Genauigkeit, um exakte Vorhersagen zu treffen.

## 5. Zusammenfassung

Intermolekulare Wechselwirkungen sind nach dem Verstehen der kovalenten Bindungen mittels quantenmechanischer Methoden die nächste, große wissenschaftliche Herausforderung in der theoretischen Chemie. Die schwachen Wechselwirkungen beschreiben in hohem Maße das Leben um uns herum - ein großer Teil der Beschreibung kondensierter Materie ist auf diese Wechselwirkungen zurückzuführen. Während vor etwa zwanzig Jahren die Beschreibung dieser Wechselwirkungen (für größere Moleküle) fast ausschließlich semiempirischen Kraftfeldern vorbehalten war, sind wir heute in der Lage, hochgenaue Methoden wie Coupled-Cluster-Extrapolationen auf, wenn auch kleine, Systeme anzuwenden. Wie sich herausstellt, hat Coupled-Cluster mit angeregten Singles, Doubles und störungstheoretischen Triple-Anregungen einen Fehler von maximal einem halben kJ/mol für die stärksten dieser intermolekularen Wechselwirkungen, den Wasserstoffbrückenbindungen. Post-CCSD(T), relativistische, Core-Valenzeffekte sowie die Born-Oppenheimer-Diagonalkorrektur spielen so gut wie keine Rolle (wenn keine Schweratome vorliegen), und CCSD(T) ist in der Lage, sehr genaue Vorhersagen zu treffen, weitaus genauer als beispielsweise für Atomisierungsenergien. Da CCSD(T) am Basissatzlimit jedoch nur für sehr kleine Systeme zugänglich ist, müssen wir sehr schnell dazu kommen, approximative Methoden anzuwenden.

Die Brücke zwischen den einzelnen, genauen Methoden bilden jeweils QM:QM oder QM:MM-Verfahren. Das einfachste dieser Verfahren ist ein sogenanntes geometrisches oder subtraktives Verfahren, das auch auf CCSD(T) angewendet wird. Diese QM:QM-Verfahren können immer von zwei Seiten betrachtet werden: Einerseits wird so das CCSD(T)-Basissatzlimit mit MP2 abgeschätzt, andererseits wird eine  $\Delta$ CCSD(T)-Korrektur auf MP2 angewendet. Damit solch ein geometrisches oder subtraktives Schema funktionieren kann, dürfen beide Methoden nicht zu sehr voneinander abweichen. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass die Abschätzung MP2/cbs (Basissatzlimit-MP2) +  $\Delta$ CCSD(T) mit einem double- $\zeta$ - oder sogar einem triple- $\zeta$ - Basissatz ohne diffuse Funktionen höhere bzw. ähnliche Fehler liefert wie MP2 selbst.

Die nächste der behandelten und verwendeten approximativen Methoden ist DFT-SAPT, auch wenn DFT-SAPT schlechter skaliert als MP2. Für intermolekulare Wechselwirkungen besitzt es jedoch zahlreiche Vorteile: Die Basissatzkonvergenz ist wahrscheinlich dadurch höher, dass lediglich die intermolekularen Wechselwirkungen miteinander korreliert werden, und sie kann in dem Fall, in dem wir es mit sehr schwachen intermolekularen Wechselwirkungen zu tun haben, sogar einfach skaliert werden. Weiterhin ist DFT-SAPT zumeist genauer als MP2 und hat beispielsweise für Edelgasdimere eine ähnlich hohe Genauigkeit wie CCSD(T). Da die Fragmente dieser Methode jedoch mit DFT beschrieben werden, stellt sich die Frage, wie sehr das deren Ergebnisse beeinflusst. Gerade wenn DFT im Einzelfall die falschen Dipolmomente, Quadropolmomente, usw. für die Einzelfragmente berechnet, wären genauere post-Hartree-Fock Methoden wie CCSD(T) erforderlich. Obwohl CCSD(T)-SAPT schlechter skalieren würde als CCSD(T) selbst, gibt es die Möglichkeit, mittels CCSD(T)-Dichten

exakte Austauschkorrelationspotenziale zu bestimmen. Diese können wiederum in der DFT-SAPT-Rechnung verwendet werden, was in der hier neu vorgestellten ZMP-SAPT-Methode resultiert.

Um jedoch größere, vor allem periodische Systeme beschreiben zu können, müssen weitere Methoden entwickelt und verwendet werden, weil MP2 für periodische Systeme extrem schlecht skaliert. Hier kommt die Dichtefunktionaltheorie und die Entwicklung neuer Funktionale ins Spiel. Obwohl das vorgestellte BMK (Boese-Martin for Kinetics) Funktional ursprünglich für Übergangszustände entwickelt wurde, erzielt es die besten Ergebnisse für kleine wasserstoffverbrückte Systeme mit der D3-Korrektur. Interessanterweise ist es das einzige Funktional, das mit Dispersionskorrektur eine signifikante Verbesserung erzielt - viele andere Funktionale erzielen mit der Dispersionskorrektur schlechtere Ergebnisse. Trotz der schlechteren Darstellung von van-der-Waals-Wechselwirkung dominierten Systemen, weist das darauf hin, dass die kurzreichweitige Dispersion, die hier entscheidend ist, ausreichend gut durch BMK beschrieben wird und der Fehler möglicherweise in der Dispersionskorrektur zu suchen ist. BMK hat weiterhin den Vorteil (neben dem hohen Austauschanteil, der wahrscheinlich auch für die gute Beschreibung der wasserstoffgebundenen Systeme hauptsächlich verantwortlich ist), für Atomisierungsenergien und Geometrien ähnlich gute Ergebnisse wie herkömmliche Hybridfunktionale und auch harmonische Frequenzen zu erzielen, die zwar einen schlechteren Fehler als B3LYP haben, aber besser als GGA-Funktionale sind.

Für QM:MM-Schemata werden zusätzlich zu der genauen Beschreibung des QM- oder MM-Bereichs Methoden benötigt, die beide Bereiche miteinander verbinden können, wenn beispielsweise die Methode des MM-Bereichs nicht in der Lage ist, den QM-Bereich zu erfassen. Die Art und Weise, in der die vorgestellten Kraftfelder entwickelt und konstruiert wurden, ist allgemeingültig. Die Benutzung von atomzentrierten Gittern entspricht den Gittern, die in der Dichtefunktionaltheorie für die numerische Integration verwendet werden - vor allem werden so viele Punkte in den Bereichen berechnet, wie für die chemische Bindung entscheidend sind. Durch die Verwendung von zusätzlichen, von den Bindungslinien abhängigen Stützpunkten, waren wir in der Lage, anisotropische Effekte darzustellen.

Weiterhin wurde eine neue fragmentbasierte QM:QM-Methode vorgestellt, welche die obigen Schemata miteinander kombiniert und beispielsweise CCSD(T), QCISD(T) oder MP2 in DFT+D periodisch einbettet und mit der, im Gegensatz zu den im Augenblick gängigen Methoden, Geometrien von molekularen Festkörpern vollständig optimiert werden können. Derzeit werden periodisch lediglich Molekülfragmentdimere berücksichtigt; in Clustern kann dies bereits auf Trimere ausgedehnt werden.

Die Anwendung dieser und anderer Methoden ist vielfältig: Die einfachste der Anwendungen sind Gasphasencluster, um beispielsweise DFT+D, MP2 oder weitere approximative post-Hartree-Fock Methoden wie lokales MP2, SCS-MP2, SOS-MP2 oder DFT-SAPT zu validieren. Auch die Basissatzkonvergenz sowohl von DFT als auch von MP2 wurde für kleine wasserstoffverbrückte Systeme eingehend untersucht. Für relativ stark gebundene intermolekulare Wechselwirkungen kann die erfolgte Frequenzverschiebung von Molekülschwingungen sowohl durch harmonische, aber auch anharmonische Ansätze gelöst werden, wobei in letzterem Fall störungstheoretische Methoden mit DFT validiert und angewendet wurden. Im Fall von biochemischen Systemen sind Aminosäure-

Flavonoid-Wechselwirkungen untersucht worden, bei denen eine direkte Korrelation zwischen der Stärke dieser Wechselwirkungen und der Häufigkeit der Aminosäuren in Enzymtaschen festgestellt wurde. Es sind in allen Fällen lediglich ein bis zwei, zumeist geladene Aminosäuren sehr stark an das Flavonoid gebunden, der Rest der Aminosäuren ist relativ schwach gebunden. Dies deutet darauf hin, dass beispielsweise bei einer Änderung des pH-Wertes die geladenen Aminosäuren neutralisiert werden und somit das Flavonoid aus der Proteintasche austreten wird, da die Verknüpfungspunkte fehlen.

Intermolekulare bzw. schwache Wechselwirkungen sind jedoch nicht nur für die Gasphase wichtig: Beispielsweise in der heterogenen Katalyse auf der Oberfläche wie auch im molekularen Festkörper oder in Flüssigkeiten sind diese entscheidend und wurden im Zuge der Arbeit untersucht. Als erstes ist hier 1,3,5-Tris(phenylthio)benzol zu nennen, das verwendet wurde, um einzelne Goldatome auf der Goldoberfläche zu verteilen. Die Rechnungen stellten heraus, dass die redispersive Fähigkeit dieses Moleküls jedoch nicht so groß ist, wie erhofft. Auf Katalysatoren werden oftmals Sondenmoleküle aufgetragen, um die Oxidationsstufe und die chemische Umgebung der aktiven Zentren zu bestimmen. Hier wurde Stickstoffdioxid auf Vanadiumdioxid untersucht, wobei gerade Stickstoffdioxid ein Molekül ist, das sogar mit post-Hartree-Fock Methoden schwierig zu beschreiben ist. Hier waren unsere Rechnungen in der Lage, die experimentellen Ergebnisse zu verifizieren.

Des Weiteren wurden die Adsorptionsenergien von kleinen Molekülen auf ionischen Festkörpern eingehend bestimmt. Für Methan auf Magnesiumdioxid konnten die Literaturwerte genau reproduziert werden, während der experimentelle Literaturwert für Kohlenmonoxid außerhalb unserer Fehlergenauigkeit liegt. Hier waren wir in der Lage, durch immer größere, berechnete Cluster und kleinere Basissätze die Energien für den Festkörper für verschiedene Methoden abzuschätzen. Ein Vergleich dieser Abschätzungen mit den periodischen Werten konnte zeigen, dass die Dispersionskorrekturen in DFT+D im Allgemeinen zu klein sind und größtenteils auf Fehlerkompensation beruhen. Vor allem überschätzt PBE die Adsorptionsenergien auf kleinen Clustern, gibt aber für den periodischen Wert überraschend genaue Resultate. Für Kohlenmonoxid wurden auf Natriumchlorid und Magnesiumdioxid die experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzverschiebungen und auch die Interaktion dieser untereinander, die zu einer Aufspaltung führen, mit solchen QM:QM-Methoden wiedergegeben. Vor allem GGA-Funktionale, die standardmäßig für Festkörper verwendet werden, sind hier nicht genau genug und geben auf Magnesiumdioxid eine Verschiebung in die falsche Richtung an. Oberflächeneffekte auf ionischen Festkörpern können daher mit QM:QM-Methoden, und im Speziellen mit post-Hartree-Fock Methoden berechnet und sehr genau wiedergegeben werden.

Für molekulare Festkörper ergeben sich ähnliche Probleme wie für die Oberflächen, wenn Dichtefunktionaltheorie inklusive Dispersionskorrektur verwendet wird. Hier ergibt beispielsweise DFT+D zum Teil zu geringe Sublimationsenthalpien (im Fall von Alkanokristallen) oder auch Dissoziationsenergien der Einzelfragmente (im Fall von Ethylacetat), andererseits unterschätzen diese Methoden in allen untersuchten Fällen die Größe der Einheitszelle. Die vorgestellte fragmentbasierte QM:QM-Methode wiederum liefert diesbezüglich bessere Resultate, was bedeutet, dass auch hier wellenfunktionsbasierte Methoden oder bessere Dichtefunktionale (inklusive Dispersionskorrektur) verwendet werden sollten. Die ersteren haben den Vorteil, dass, wie bei den Oberflächen, mit viel Aufwand eine systematische Verbesserung erzielt werden kann.



## 6. Ausblick

Die Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen rückt derzeit immer mehr in den Fokus der computerunterstützten Chemie. Dies ist nicht nur wegen der Notwendigkeit einer genauen Beschreibung dieser Wechselwirkungen zu beobachten, sondern auch wegen der unzureichend genauen Beschreibung durch die derzeitigen quantenchemischen Methoden. Herr Professor Ahlrichs, einer der führenden Quantenchemiker Deutschlands, hat sinngemäß einmal gesagt: „Ein Drittel der Fragestellungen sind durch quantenchemische Methoden so einfach zu bedienen, dass Ergebnisse mit einem normalen chemischen Analysegerät von einem Doktoranden unter Anleitung erhalten werden können. Das zweite Drittel der chemischen Problemstellungen kann nur ein Spezialist, also ein theoretischer Chemiker, beantworten. Und das letzte Drittel kann durch die derzeitigen quantenchemischen Methoden nicht gelöst werden.“ Einige der Problemstellungen des letzten Drittels sind, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, durch die Problematik der genauen Beschreibung von intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt.

Zunächst sollte die Weiterentwicklung von QM:QM Methoden im Vordergrund stehen, welche die genaue Beschreibung der kurzreichweitigen, inter- (oder auch intra-)molekularen Wechselwirkungen mit den langreichweitigen Wechselwirkungen verbindet. In gewisser Hinsicht sind Methoden wie DFT+D, oder auch DFT-SAPT bereits diesbezügliche QM:QM bzw. QM:MM Ansätze, da DFT die van-der-Waals-Wechselwirkungen nur unzureichend beschreibt. Wie vor allem bei DFT-D festgestellt wurde, hat vielfach die Fehlerkompensation eine gewisse Bedeutung. Hier werden und müssen vor allem neue Dichtefunktionale entwickelt werden, die beispielsweise über PBE bzw. TPSS oder eine bloße Reparametrisierung derselben hinausgehen. Bei der Entwicklung der Funktionale muss deshalb darauf geachtet werden, dass jegliche Dichte-Dichte-Wechselwirkung möglichst gut abgeschirmt und nicht in das Funktional mit hinein parametrisiert wird, wie das bei PBE oder TPSS der Fall ist. Dieses Problem besteht beim Hinzumischen von Hartree-Fock-Austausch nicht, da hier die Elektronenkorrelation und somit auch die Dispersion vollständig vernachlässigt werden. Die genaue Beschreibung der Dichtefunktionale wird dann wiederum die Parametrisierung genauerer Dispersionsparameter zur Folge haben. Eine andere Möglichkeit besteht darin, beispielsweise durch die zuvor beschriebenen QM:QM-Methoden, direkt Dispersionsparameter in Kombination mit Dichtefunktionalen zu parametrisieren, wobei die kurzreichweitige Wechselwirkung der Dichtefunktionale und die Fehlerkompensation durch die Dispersionskorrektur außer Acht gelassen werden. Als Extrembeispiel ist hier DFT-SAPT zu nennen, bei dem lediglich die Fragmente von DFT und jegliche Wechselwirkungen mit dem störungstheoretischem Ansatz beschrieben werden. Wenn beispielsweise DFT-SAPT über QM:QM mit DFT+D kombiniert wird, erhalten wir ein QM:QM::QM:MM (also DFT:SAPT::DFT:D3)-Verfahren. Nehmen wir an, ein Teil der Rechnungen wird auch noch in Punktladungen eingebettet, dann würde dies zu einer weiteren MM-Umgebung führen. Das zeigt, mit welcher Komplexität solche Wechselwirkungen bereits beschrieben werden.

Der hier beschriebene Cluster-Ansatz, bei dem der Cluster kontinuierlich vergrößert wird, kann die Fehlerkompensation in den einzelnen Methoden aufdecken und infolgedessen die Entwicklung besserer Methoden begünstigen. Doch gerade genauere post-Hartree-Fock Methoden stoßen schnell an ihre Grenzen, wenn man die dreidimensionale Ausbreitung der Cluster berücksichtigt. Dennoch sind wir gegenwärtig in der Lage, systematisch die Schwächen der einzelnen Methoden aufzuzeigen. Ebenso kann die Beschreibung der untersuchten Systeme, auch wenn das mit viel zusätzlicher

Rechenzeit verbunden ist, systematisch verbessert werden. Solche Methoden werden in Zukunft immer häufiger angewendet und für die Lösung wichtiger Problemstellungen in der supra-molekularen Chemie eingesetzt werden.

**7. Anhang**  
**a. Tabellen**

**Tabelle A.3.1: Die Basissatzkonvergenz der Quadruple und vollen Triple-Cluster-Anregungen in meV im Vergleich zum aus der Extrapolation erhaltenen Basissatzlimits für die Ionisierungspotenziale verschiedener Atome. Die Akronyme AVXZ und AV(X,Y)Z stehen jeweils für die nicht-extrapolierten und extrapolierten aug-cc-pVXZ bzw. aug-cc-pV(X,Y)Z Basissätze.<sup>H2</sup>**

	CCSDT-CCSD(T)				CCSDTQ-CCSDT			
	AVDZ	AVTZ	AVQZ	AV(T,Q)Z	AVDZ	AVTZ	AVQZ	AV(T,Q)Z
B	11.24	11.97	11.05	10.38				
C	3.86	5.08	4.58	4.21	1.09	1.30	1.41	1.49
N	0.22	1.10	0.85	0.66	0.55	0.70	0.86	0.98
O	4.00	3.53	3.08	2.76	1.30	1.08	1.48	1.77
F	1.71	0.54	-0.11	-0.59	1.71	1.14	1.76	2.21
Ne	-0.03	-3.02	-3.94	-4.61	2.24	0.90	1.72	2.31
Al	11.97	13.69	12.45	11.54				
Si	4.32	9.27	8.08	7.22	1.74	2.34	2.61	2.80
P	-0.23	3.54	3.05	2.70	2.24	2.35	2.97	3.42
S	4.74	2.51	3.03	3.40	1.76	1.66	2.40	2.93
Cl	0.57	-0.58	-0.83	-1.01	1.93	2.32	2.88	3.28
Ar	-2.21	-4.77	-5.81	-6.56	2.48	2.63	3.16	3.56
MAbw <sup>a</sup>	0.84	1.06	0.45	0	-0.77	-0.83	-0.35	0
RMS <sup>a</sup>	2.40	1.34	0.56	0	0.88	0.92	0.39	0

<sup>a</sup> Fehler im Vergleich zum aug-cc-pV(T,Q)Z basissatzextrapolierten Wert. RMS entspricht der Wurzel der Summe der Fehlerquadrate (Root-Mean-Squared), MAbw der Betrag der mittleren Abweichung.

**Tabelle A.3.2: Die Basissatzkonvergenz der Quadruple und vollen Triple-Cluster-Anregungen in meV im Vergleich zum aus der Extrapolation erhaltenen Basissatzlimit für die Elektronenaffinitäten verschiedener Atome.<sup>H2</sup>**

	CCSDT-CCSD(T)				CCSDTQ-CCSDT			
	AVDZ	AVTZ	AVQZ	AV(T,Q)Z	AVDZ	AVTZ	AVQZ	AV(T,Q)Z
B	14.87	14.98	14.06	13.39	3.73	4.76	5.01	5.19
C	8.52	9.18	8.26	7.59	4.20	4.82	5.15	5.39
O	10.28	5.11	3.29	1.96	9.97	8.98	10.54	11.67
F	3.32	-5.52	-8.39	-10.48	10.34	6.89	8.68	9.98
Al	9.85	12.01	10.42	9.26	3.07	4.20	4.55	4.81
Si	4.60	6.04	4.08	2.64	3.84	4.79	4.72	4.67
P	12.80	7.30	7.00	6.78	4.07	5.90	6.85	7.55
S	4.92	1.27	0.15	-0.67	4.28	6.38	7.42	8.18
Cl	-1.13	-5.61	-7.30	-8.53	4.41	5.75	6.94	7.82
MAbw <sup>a</sup>	5.89	2.85	1.20	0	-2.17	-1.60	-0.68	0
RMS <sup>a</sup>	7.00	2.98	1.26	0	2.48	1.87	0.79	0

<sup>a</sup> Fehler im Vergleich zum aug-cc-pV(T,Q)Z basissatzextrapolierten Wert.

**Tabelle A.3.3: Die Basissatzkonvergenz der Quadruple und vollen Triple-Cluster-Anregungen in kcal/mol im Vergleich zu den aus der Extrapolation erhaltenen Basissatzlimit für die Atomisierungsenergien verschiedener, kleiner Moleküle, für CCSDT-CCSD(T) im Vergleich zu der von der cc-pV(T,Q)Z [(T,Q)Z] erhaltenen Extrapolation und für CCSDTQ-CCSDT im Vergleich zu der von der cc-pV(D,T)Z [(D,T)Z] erhaltenen Extrapolation. Die Akronyme pVXZ und (X,Y)Z stehen jeweils für die nicht-extrapolierten und extrapolierten cc-pVXZ bzw. cc-pV(X,Y)Z Basissätze.<sup>H2</sup>**

	CCSDT-CCSD(T)								CCSDTQ-CCSDT						
	pVDZ	ADZ	pVTZ	ATZ	(D,T)Z	A(D,T)Z	pVQZ	(T,Q)Z	pVDZ	ADZ	pVTZ	ATZ	(D,T)Z	A(D,T)Z	ANO431
H <sub>2</sub> O	0.17	-0.08	-0.46	-0.75	-0.71	-0.96	-0.67	-0.75	1.00	1.05	0.71	0.00	0.59		0.71
B <sub>2</sub>	2.43	2.26	1.26	1.00	0.79	0.54	0.71	0.50	4.14	4.31	4.98	5.06	5.27	5.31	4.27
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-0.50	-1.05	-2.13	-2.59	-2.76	-3.14	-2.55	-2.68	2.26	2.43					2.22
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.13	-0.33	-1.17	-1.59	-1.67	-2.05			1.38						1.26
CH <sub>3</sub>	0.25	0.21	0.04	-0.08	-0.04	-0.21			0.25	0.25	0.21		0.21		0.17
CH <sub>4</sub>	0.25	0.17	-0.13	-0.25	-0.25	-0.42			0.29	0.29					0.21
CH	0.54	0.59	0.50	0.42	0.50	0.38	0.50	0.50	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
CO <sub>2</sub>	-0.59	-2.01	-3.01	-3.89	-3.93	-4.60	-3.68	-3.89	4.14						3.51
CO	0.21	-0.50	-1.46	-1.92	-2.05	-2.47	-1.84	-2.01	2.22	2.47	2.34		2.34		1.97
F <sub>2</sub>	0.33	-0.21	-0.88	-1.13	-1.34	-1.46	-1.09	-1.13	3.43	4.10	3.35		3.31		3.05
H <sub>2</sub> CO	0.21	-0.38	-1.34	-1.84	-1.92	-2.38			2.09						1.76
HF	0.04	-0.04	-0.38	-0.46	-0.50	-0.63	-0.50	-0.54	0.71	0.71	0.38	0.42	0.25	0.29	0.46
HNO	1.80	1.09	0.50	-0.13	0.00	-0.54			2.72						2.51
N <sub>2</sub>	-0.21	-0.96	-2.09	-2.80	-2.76	-3.51	-2.47	-2.64	3.64	4.02	3.93		4.02		3.60
NH <sub>3</sub>	0.50	0.29	-0.13	-0.46	-0.33	-0.71			0.71	0.79	0.63				0.63
N <sub>2</sub> O	-1.72	-3.22	-4.60	-5.73	-5.65	-6.65			7.32						6.99
NO	0.54	-0.21	-1.30	-1.88	-1.97	-2.51	-1.67	-1.84	3.14	3.51	3.26		3.31		2.89
O <sub>2</sub>	-0.25	-1.09	-2.18	-2.68	-2.85	-3.26	-2.64	-2.80	4.52	4.98	4.48		4.48		4.14
O <sub>3</sub>	-0.42	-3.22	-3.85	-5.36	-5.15	-6.15			13.43						13.26
C <sub>2</sub>	-5.10	-6.19	-7.82	-8.45	-8.87	-9.29	-8.62	-8.91	6.65	7.41	8.87		9.67		7.15
BN	-8.16	-8.66	-10.04	-10.50	-10.75	-11.21	-10.46	-10.63	5.77	6.53	7.82		8.58		6.19
MgO	-0.04	-0.88	-2.68	-3.26	-3.64	-4.14			6.49	6.44	7.28	7.07	7.57	7.32	5.73
BeO	2.43	1.63	0.17	-0.25	-0.67	-0.92			2.89	2.85	2.80		2.76		2.13
CN	1.72		-0.33		-1.09		-0.79	-0.96	3.51	3.85	4.14		4.39		3.51
NO <sub>2</sub>	0.17		-2.85		-3.97				7.15						6.74
Cl <sub>2</sub>	0.08		-1.05		-1.46		-1.38	-1.51	1.00		1.63		1.88		1.00
ClF	0.21		-0.79		-1.17		-1.00	-1.09	1.63		1.72		1.76		1.30
CS	0.46		-1.63		-2.38		-2.09	-2.30	2.09		3.64		4.18		2.34
H <sub>2</sub> S	0.38		-0.17		-0.38		-0.29	-0.33	0.33		0.54		0.63		0.29
HCl	0.08		-0.29		-0.42		-0.42	-0.46	0.25		0.38		0.42		0.25
HOCl	0.13		-1.30		-1.80				2.01						1.72
PH <sub>3</sub>	0.84		0.17		-0.08		0.21	0.21	0.21		0.38		0.42		0.17
SO	-0.25		-2.30		-3.10		-2.76	-2.93	3.05		3.31		3.43		2.64
SO <sub>2</sub>	-0.42		-3.77		-4.98				6.02						
OCS	-0.38		-3.18		-4.27				4.10						
CNCl	-0.92		-3.47		-4.39				3.93						
MABw <sup>a</sup>	1.79		0.39		-0.13		0.12	0	-0.57	-0.77	-0.15		0		-0.70
RMS <sup>a</sup>	2.06		0.60		0.40		0.15	0	1.09	1.51	0.29		0		1.03

<sup>a</sup> Fehler im Vergleich zum cc-pV(T,Q)Z bzw. cc-pV(D,T)Z basissatzextrapolierten Wert.

**Tabelle A.3.4 Der Effekt relativistischer und Core-Valenz-Korrelationsenergien in kcal/mol für verschiedene Moleküle.<sup>H2</sup>**

	Relativistische Effekte				Core-Valenz Korrelationseffekte					
	MTsmall <sup>84</sup>	ARVQZ	ARV(T,Q)Z	ARV(Q,5)Z	ACVTZ	ACVQZ	ACV(T,Q)Z	BSSE(TZ)	BSSE(QZ)	BSSE(extr.)
N <sub>2</sub>	-0.46	-0.56	-0.61	-0.61	2.80	3.10	3.31	0.25	0.04	0.08
O <sub>2</sub>	-0.63	-0.74	-0.77	-0.80	1.05	1.00	0.96	0.17	0.04	0.08
F <sub>2</sub>	0.13	-0.10	-0.14	-0.14	-0.25	-0.33	-0.42	0.08	0.00	0.04
HF	-0.84	-0.81	-0.82	-0.83	0.84	0.75	0.67	0.04	0.00	0.00
CH	-0.13	-0.17	-0.17	-0.16	0.54	0.59	0.59	0.04	0.00	0.00
CO	-0.59	-0.66	-0.69	-0.68	3.43	3.77	4.02	0.25	0.04	0.08
NO	-0.67	-0.77	-0.81	-0.81	1.59	1.67	1.72	0.21	0.04	0.08
CS	-0.63	-0.67	-0.59	-0.59	3.01	3.31	3.51	0.63	0.29	-0.04
SO	-1.30	-1.41	-1.44	-1.48	1.97	2.01	2.05	0.63	0.29	-0.04
HCl	-1.09	-1.03	-1.04	-1.00	0.71	0.75	0.79	0.25	0.13	-0.08
ClF	-0.50	-0.74	0.86	-0.72	0.54	0.33	0.17	0.33	0.13	0.00
Cl <sub>2</sub>	-0.63	0.87	-1.01	-0.79	1.00	0.75	0.59	0.42	0.21	0.00
H <sub>2</sub> O	-1.09	-1.10	-1.12	-1.13	1.42	1.55	1.59	0.08	0.04	0.00
H <sub>2</sub> S	-1.72	-1.64	-1.67	-1.67	1.17	1.30	1.38	0.54	0.33	-0.17
HOCl	-1.17	-1.35	-1.42	-1.36	1.38	1.21	1.09	0.38	0.17	0.00
SO <sub>2</sub>	-2.97	-3.41	-3.50	-3.59	3.85	3.97	4.06	3.56	1.38	0.17
CH <sub>3</sub>	-0.71	-0.72	-0.72	-0.70	3.97	4.31	4.56	0.21	0.04	0.04
NH <sub>3</sub>	-1.05	-1.05	-1.03	-1.02	2.38	2.59	2.72	0.17	0.04	0.04
PH <sub>3</sub>	-1.92	-1.90	-1.92	-1.90	1.05	1.30	1.42	0.84	0.50	-0.25
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-1.13	-1.17	-1.20	-1.13	9.04	9.83	10.42	0.46	0.08	0.17
CH <sub>4</sub>	-0.79	-0.81	-0.82	-0.78	4.69	5.06	5.31	0.25	0.08	0.08
RMS <sup>a</sup>	0.21	0.32	0.30	0	0.46	0.19	0	0.86 <sup>b</sup>	0.35 <sup>b</sup>	0.10 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Der RMS-Fehler im Vergleich zu dem durch Extrapolation erhaltenen Douglas-Kroll(DK)-aug'-cc-pRV(Q,5)Z und aug'-cc-pwCV(T,Q)Z Basissatzlimit.<sup>b</sup> Der BSSE (als RMS) für den jeweiligen Basissatz

**Tabelle A.3.5: Verschiedene Extrapolationsmethoden für die Atomisierungsenergie von CCSD(T) in kcal/mol.<sup>H2</sup>**

Molekül	SCF	CCSD-SCF						(T)	BSSE(CCSD)			
	A(5,6)Z	A(T,Q)Z		A(Q,5)Z		A(5,6)Z		A(Q,5)Z	BSSE(CCSD)			
	5	3	3,5 <sup>a</sup>	3,5 <sup>a</sup>	3	3,5 <sup>a</sup>	3	AV(Q,5)Z	AV(5,6)Z	AV5Z	AV6Z	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-0.13	1.22	1.08	-0.44	-0.09	-0.30	-0.10	0.53	0.11	1.38	0.77	
CH	-0.01	0.32	0.61	0.00	-0.06	-0.06	-0.04	0.05	0.03	0.31	0.17	
CH <sub>3</sub>	-0.09	1.08	1.43	-0.10	-0.13	-0.18	-0.09	0.21	0.05	0.82	0.46	
CH <sub>4</sub>	-0.12	1.08	1.32	-0.20	-0.13	-0.23	-0.13	0.30	0.08	0.91	0.50	
H <sub>2</sub> O	0.00	1.18	1.02	-0.32	-0.36	-0.50	-0.10	0.06	0.09	1.50	0.84	
HF	0.03	1.23	0.90	-0.25	-0.06	-0.18	-0.07	0.07	0.03	1.18	0.67	
NO	0.05	-0.62	-0.69	-0.37	0.09	-0.08	0.15	0.50	0.22	1.69	0.89	
O <sub>2</sub>	0.06	0.06	-0.33	-0.33	0.25	0.13	0.13	0.54	0.28	1.97	1.03	
N <sub>2</sub>	0.00	-1.20	-0.90	-0.36	-0.33	-0.49	0.16	0.47	0.20	1.23	0.64	
CO	-0.01	-0.43	-0.95	-0.53	-0.09	-0.33	0.11	0.43	0.22	1.69	0.89	
F <sub>2</sub>	-0.03	0.38	-0.74	-0.54	0.21	-0.04	0.05	0.48	0.18	1.23	0.63	
Cl <sub>2</sub>	-0.05	-1.85	-3.05	-0.75	-1.28	-1.59	0.23	-0.67	0.42	1.54	0.69	
ClF	0.18	-0.52	-1.64	-0.61	-0.42	-0.69	0.09	-0.06	0.34	1.64	0.79	
CS	0.16	-1.62	-1.95	-0.47	-1.02	-1.19	0.35	-0.10	0.24	1.57	0.80	
H <sub>2</sub> S	0.12	0.80	0.74	-0.28	-0.51	-0.61	0.08	-0.29	0.31	1.37	0.76	
HCl	0.01	0.22	-0.02	-0.25	-0.56	-0.66	0.06	-0.50	0.13	1.28	0.68	
HOCl	0.08	-0.14	-1.07	-0.68	-0.64	-0.95	0.04	-0.10	0.36	1.61	0.77	
PH <sub>3</sub>	0.22	1.85	2.46	-0.10	-0.29	-0.32	0.11	-0.09	0.13	0.77	0.44	
SO	0.22	-1.25	-1.84	-0.43	-0.51	-0.65	0.13	0.25	0.28	1.93	1.00	
SO <sub>2</sub>	0.74 <sup>b</sup>	-2.63	-4.45	-1.26	-0.91	-1.47	0.23	0.56	0.51	3.39	1.74	
NH <sub>3</sub>	-0.05	1.10	1.60	-0.15	-0.44	-0.52	0.11	0.24	0.11	1.11	0.61	
RMS <sup>c</sup>	0.19	1.18	1.68	0.48	0.52	0.69	0.14	0.37 <sup>d</sup>	0.24 <sup>d</sup>	1.55 <sup>d</sup>	0.81 <sup>d</sup>	
RMS <sup>e</sup>		1.07	1.39	0.35	0.21							

<sup>a</sup> Extrapolation, in der die Singulett-gekoppelten-Paare mit I<sup>-3</sup> und die Triplett-Paare mit I<sup>-5</sup> extrapoliert werden. <sup>b</sup> Eine 3-Punkte Extrapolation mit aug-cc-pV(Q,5,6)Z ergibt einen Fehler von 0.008 kJ/mol. <sup>c</sup> RMS-Fehler im Vergleich zur W2-Methode, in der CCSD mit aug'-cc-pV(Q,5)Z mit I<sup>-3</sup> und (T) mit aug'-cc-pV(T,Q)Z extrapoliert wird. <sup>d</sup> Der BSSE (als RMS) für den jeweiligen Basissatz. <sup>e</sup> RMS-Fehler im Vergleich zur besten verwendeten Methode, um die Valenzkorrelation zu bestimmen; CCSD/aug'-cc-pV(Q,5)Z mit gemischter I<sup>-3</sup> und I<sup>-5</sup>-Extrapolation<sup>a</sup>.

**Tabelle A.3.6: Der Fehler von W2 und W3,  $\Delta W2$  und  $\Delta W3$  für Ionisierungspotenziale und Elektronenaffinitäten im Vergleich zum Experiment in eV (die Werte sind mit der experimentellen Ungenauigkeit, dem Absolutwert der mittleren Fehler M.Abw., dem Root-Mean Squared Fehler, welcher die Wurzel der Summe der mittleren Fehlerquadrate ist angegeben) und den Maximalabweichungen (Max., + für positiv und – für negative Abweichungen).<sup>H2</sup>**

Ionisierungspotenzial				Elektronenaffinitäten			
System	$\Delta W2$	$\Delta W3$	Ungenauigkeit	System	$\Delta W2$	$\Delta W3$	Ungenauigkeit
B	0.007	-0.005	0.00002	B	0.015	0.005	0.00003
C	0.01	0.004	0.0001	C	0.007	-0.007	0.0003
N	0	-0.002	0.001	O	0.012	-0.003	0.000003
O	0.005	0	0.001	F	-0.002	-0.006	0.000004
F	0.002	0.001	0.001	Al	0.02	0.004	0.00005
Ne	0	-0.002	0.001	Si	0.01	-0.001	0.000006
Al	0.023	0.009	0.001	P	0.015	0.005	0.0003
Si	0.018	0.005	0.00003	S	0.008	0.003	0.000001
P	0.011	0.005	0.00001	Cl	0.002	0.004	0.00006
S	0.014	0.012	0.001	C <sub>2</sub>	0.031	0.001	0.008
Cl	0.007	0.007	0.001	CH	0.029	0.019	0.008
Ar	0.009	0.013	0.001	CH <sub>2</sub>	0.002	-0.001	0.006
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-0.004	0.008	0.001	CH <sub>3</sub>	0.034	0.029	0.03
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-0.001	0.004	0	Cl <sub>2</sub>	0.004	0.004	0.2
CH <sub>2</sub>	0.023	0.01	0.003	CN	-0.026	-0.001	0.005
CH <sub>4</sub>	-0.033	-0.03	0.01	NH	0.008	-0.005	0.004
Cl <sub>2</sub>	-0.008	0.005	0.003	NH <sub>2</sub>	0.007	0.006	0.037
ClF	0.005	0.018	0.01	NO	-0.001	-0.003	0.005
CN	-0.046	-0.014	0.02	O <sub>2</sub>	-0.003	-0.004	0.007
CO	-0.014	-0.003	0	OF	-0.009	0.004	0.006
CS	-0.017	0.001	0.01	OH	-0.001	-0.004	0
H <sub>2</sub> O	0.006	0.006	0	PH	0.01	0.003	0.01
H <sub>2</sub> S	-0.008	-0.006	0.001	PH <sub>2</sub>	0.013	0.009	0.01
HF	-0.016	-0.018	0.003	PO	-0.002	0.006	0.01
N <sub>2</sub>	-0.046	0	0.008	S <sub>2</sub>	-0.018	-0.015	0.04
NH <sub>2</sub>	-0.034	-0.038	0.01	SH	0.008	0.009	0.002
NH <sub>3</sub>	-0.004	-0.004	0.09	SiH <sub>2</sub>	0.039	0.03	0.022
NH	-0.046	-0.052	0.01	SiH	0.031	0.021	0.009
O <sub>2</sub>	-0.024	0.002	0	SiH <sub>3</sub>	0.011	-0.001	0.014
OH	0.001	-0.004	0				
P <sub>2</sub>	0.047	0.065	0.002				
PH <sub>2</sub>	0.003	0	0.002				
PH <sub>3</sub>	-0.006	-0.012	0.002				
PH	-0.006	-0.011	0.008				
S <sub>2</sub>	-0.011	0.012	0.002				
SH	0.007	0.006	0				
SiH <sub>4</sub>	0.006	0.006	0.02				
M. Abw.	0.0141	0.0104		M. Abw.	0.0135	0.0076	
RMS	0.0202	0.0161		RMS	0.0173	0.0109	
Max(+)	P <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>		Max(+)	SiH <sub>2</sub>	SiH <sub>2</sub>	
	0.047	0.065			0.039	0.03	
Max(-)	CN/N <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>		Max(-)	CN	S <sub>2</sub>	
	-0.046	-0.038			-0.026	-0.015	

**Tabelle A.3.7: Hartree-Fock Dissoziationsenergien (kJ/mol) der in Abbildung 3.1 gezeigten wasserstoffverbrückten Dimere.<sup>H3</sup>**

	aug-cc-pV5Z			aug-cc-pV6Z				aug-cc-pV(5,6)Z( $e^{-\sqrt{t}}$ )			
	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$\Delta E_{BSSE}$	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$\Delta E_{BSSE}$	$\Delta E_{relax}$	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$\Delta E_{BSSE}$	$\Delta E_{BSSE}$ ( $10^{-5}$ )
ClH...NH <sub>3</sub>	23.10	23.07	0.027	23.06	23.05	0.006	4.49	23.04	23.04	-0.002	-0.008
CN <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	53.79	53.78	0.013	53.78	53.78	0.003	6.13	53.78	53.78	0.001	-0.004
CO...HF	6.85	6.82	0.027	6.83	6.82	0.004	2.80	6.82	6.82	-0.001	-0.011
FH...NH <sub>3</sub>	46.50	46.47	0.033	46.47	46.47	0.004	6.74	46.46	46.47	-0.002	-0.015
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	15.25	15.23	0.017	15.24	15.23	0.002	0.70	15.23	15.23	-0.001	-0.007
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	18.85	18.83	0.013	18.84	18.83	0.002	1.36	18.83	18.83	-0.000	-0.005
H <sub>3</sub> O...H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	213.07	213.03	0.031	213.05	213.05	0.004	91.11	213.05	213.05	-0.001	-0.013
HCC...H <sub>2</sub> O	65.71	65.69	0.018	65.69	65.69	0.003	9.12	65.69	65.69	-0.000	-0.006
(HCl) <sub>2</sub>	1.48	1.46	0.021	1.45	1.45	0.004	0.31	1.45	1.45	0.001	-0.007
(HF) <sub>2</sub>	15.98	15.95	0.033	15.96	15.95	0.004	1.24	15.95	15.95	0.002	-0.016
HF...H <sub>2</sub> O	31.93	31.90	0.033	31.90	31.90	0.004	2.93	31.89	31.90	-0.002	-0.016
HF...HCN	25.08	25.05	0.036	25.05	25.05	0.005	0.61	25.04	25.05	-0.001	-0.016
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.59	6.59	0.008	6.59	6.59	0.001	0.29	6.58	6.59	0.000	-0.003
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	79.18	79.16	0.018	79.17	79.16	0.003	3.69	79.16	79.17	0.000	-0.007
OC...HF	7.05	7.02	0.033	7.03	7.02	0.004	1.63	7.02	7.02	-0.002	-0.015
OH <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	368.14	368.10	0.039	368.11	368.10	0.010	276.21	368.10	368.10	0.004	-0.009

**Tabelle A.3.8: MP2 Dissoziationsenergien (kJ/mol) der in Abbildung 3.1 gezeigten wasserstoffverbrückten Dimere.<sup>H3</sup>**

	aug-cc-pV5Z		aug-cc-pV6Z				aug-cc-pV(Q,5)Z		aug-cc-pV(5,6)Z		
	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$\Delta E_{BSSE}$	$\Delta E_{relax}$	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$D_e$	$D_{e,cpc}$	$\Delta E_{BSSE}$
ClH...NH <sub>3</sub>	41.49	40.49	41.28	40.74	0.54	3.38	41.63	41.09	41.04	41.12	-0.07
CN <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	70.08	69.25	69.98	69.42	0.56	3.13	69.85	69.64	69.85	69.66	0.19
CO...HF	6.23	5.59	5.99	5.63	0.36	-0.33	5.92	5.67	5.69	5.69	0.00
FH...NH <sub>3</sub>	55.88	54.98	55.71	55.2	0.52	2.59	55.60	55.45	55.52	55.49	0.03
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	21.21	20.67	21.09	20.76	0.33	0.15	21.06	20.88	20.95	20.89	0.06
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	27.86	27.35	27.77	27.46	0.31	0.41	27.69	27.6	27.66	27.62	0.04
H <sub>3</sub> O...H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	219.78	218.28	219.63	218.69	0.94	76.31	219.31	219.22	219.44	219.24	0.20
HCC...H <sub>2</sub> O	83.89	83.09	83.88	83.31	0.56	5.28	83.82	83.58	83.87	83.61	0.26
(HCl) <sub>2</sub>	9.78	9.16	9.58	9.23	0.35	0.12	9.73	9.34	9.33	9.33	-0.01
(HF) <sub>2</sub>	19.24	18.56	19.04	18.65	0.39	0.08	19.18	18.75	18.78	18.77	0.01
HF...H <sub>2</sub> O	37.55	36.68	37.35	36.84	0.51	0.75	37.34	37.03	37.12	37.06	0.05
HF...HCN	32.95	32.11	32.72	32.22	0.50	0.62	32.44	32.36	32.44	32.37	0.08
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13.42	13.16	13.37	13.22	0.15	0.10	13.30	13.29	13.3	13.29	0.01
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	88.36	87.7	88.34	87.89	0.45	2.28	88.23	88.10	88.32	88.15	0.17
OC...HF	16.77	16.08	16.52	16.14	0.39	-0.08	16.52	16.22	16.22	16.22	0.00
OH <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	339.09	336.54	338.72	337.19	1.53	229.26	338.7	338.13	338.24	338.07	0.17



**Tabelle A.3.9: CCSD(T) Dissoziationsenergien (kJ/mol) der in Abbildung 3.1 gezeigten wasserstoffverbrückten Dimere. In der rechten Spalte befindet sich der schließlich erhaltene, beste CCSD(T)-Wert am Basissatzlimit  $\Delta\text{MP2}[(5,6)\text{Z}]$  ist die Differenz zwischen extrapoliertem  $\text{MP2}/(5,6)\text{Z}$  und  $\text{MP2}/(\text{Q},5)\text{Z}$ .<sup>H3</sup>**

	aug-cc-pVQZ		aug-cc-pV5Z				aug-cc-pV(Q,5)Z		$\Delta\text{MP2}[(5,6)\text{Z}]$		CCSD(T)
	$D_e$	$D_{e,\text{cpc}}$	$D_e$	$D_{e,\text{cpc}}$	$\Delta E_{\text{BSSE}}$	$\Delta E_{\text{relax}}$	$D_e$	$D_{e,\text{cpc}}$	$D_e$	$D_{e,\text{cpc}}$	$D_{e,\text{cpc}}$
ClH...NH <sub>3</sub>	37.72	36.55	37.70	37.02	0.67	2.84	37.78	37.56	0.58	-0.03	37.59
CN <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	68.65	67.54	68.38	67.86	0.52	3.01	68.14	68.19	0.00	-0.01	68.2
CO...HF	8.13	7.13	7.69	7.21	0.48	-0.07	7.34	7.28	0.23	-0.02	7.30
FH...NH <sub>3</sub>	55.66	54.17	55.19	54.55	0.64	2.81	54.86	54.96	0.07	-0.04	54.99
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	21.47	20.66	21.20	20.83	0.37	0.14	21.02	21.01	0.11	0.00	21.01
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	27.63	26.85	27.38	27.05	0.33	0.41	27.20	27.25	0.03	-0.01	27.27
H <sub>3</sub> O...H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	218.71	216.29	218.27	217.26	1.01	76.96	217.89	218.17	-0.13	-0.01	218.18
HCC...H <sub>2</sub> O	81.75	80.72	81.61	81.12	0.49	5.23	81.52	81.52	-0.05	-0.03	81.55
(HCl) <sub>2</sub>	8.67	7.98	8.53	8.1	0.43	0.03	8.44	8.24	0.40	0.00	8.24
(HF) <sub>2</sub>	19.88	18.89	19.60	19.08	0.52	0.14	19.47	19.26	0.40	-0.02	19.28
HF...H <sub>2</sub> O	37.94	36.61	37.53	36.9	0.63	0.84	37.26	37.21	0.22	-0.03	37.24
HF...HCN	32.52	31.05	31.84	31.24	0.61	0.44	31.30	31.43	-0.01	-0.01	31.45
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13.41	13.01	13.26	13.11	0.16	0.07	13.15	13.21	0.00	0.00	13.21
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	87.75	86.75	87.56	87.13	0.43	2.13	87.42	87.48	-0.09	-0.04	87.52
OC...HF	15.70	14.65	15.27	14.76	0.51	0.03	14.96	14.86	0.30	0.00	14.86
OH <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	333.08	329.54	332.87	331.15	1.72	222.08	332.64	332.72	0.46	0.06	332.67

**Tabelle A.3.10: Weitere, berechnete post-CCSD(T)-Valenzkorrelationseffekte (in kJ/mol) zusammen mit der Summe der in den Tabellen 3.10, 3.11 und A.3.10 enthaltenen Werte.<sup>H3</sup>**

	$\Delta(\text{CCSDTQ}-\text{CCSDT}(\text{Q}))$		$\Delta\text{CCSDTQPH}$	Summe
	DZ	1.1 DZ	DZ	Post-CCSD(T)
ClH...NH <sub>3</sub>	-0.02	-0.02		0.018
CN <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	-0.07	-0.07	0.04	0.261
CO...HF	-0.02	-0.02		-0.000
FH...NH <sub>3</sub>	-0.02	-0.02		0.022
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-0.01	-0.01		0.016
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	-0.01	-0.01		0.035
H <sub>3</sub> O...H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	-0.03	-0.04	0.02	-0.004
HCC...H <sub>2</sub> O	-0.04	-0.05		0.077
(HCl) <sub>2</sub>	-0.00	-0.00		-0.024
(HF) <sub>2</sub>	-0.01	-0.01		0.016
HF...H <sub>2</sub> O	-0.02	-0.02		0.006
HF...HCN	-0.03	-0.03		-0.249
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.01	-0.01		0.033
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	-0.01	-0.02		0.003
OC...HF	-0.01	-0.01		0.129
OH <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	-0.08	-0.08		-0.030

**Tabelle A.3.11: Diagonale Born-Oppenheimer Korrektur (DBOC), Core-Valenz-Coupled-Cluster (CCSD(T))-Effekte und skalarrelativistische Effekte in kJ/mol.<sup>H3</sup>**

	DBOC		Core-Valenz CCSD(T)			Skalarrelativistische Effekte		
	HF/ATZ	CCSD/ADZ	ACTZ	ACQZ	AC(T,Q)Z	ATZ-DK	AQZ-DK	A(T,Q)Z-DK
ClH...NH <sub>3</sub>	0.120	0.112	0.244	0.327	0.388	-0.808	-0.494	-0.402
CN...H <sub>2</sub> O	0.063	0.051	0.250	0.277	0.296	-0.069	-0.034	-0.023
CO...HF	0.023	0.021	0.198	-0.137	-0.093	-0.103	-0.068	-0.057
FH...NH <sub>3</sub>	0.116	0.107	0.244	0.327	0.388	-0.117	-0.097	-0.090
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.065	0.063	0.111	0.124	0.133	-0.081	-0.061	-0.054
H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	0.076	0.070	0.135	0.145	0.152	-0.067	-0.048	-0.041
H <sub>3</sub> O...H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.122	0.123	0.429	0.423	0.419	-0.180	-0.159	-0.152
HCC...H <sub>2</sub> O	0.072	0.055	0.362	0.379	0.391	-0.058	-0.059	-0.068
(HCl) <sub>2</sub>	0.025	0.024	0.094	0.187	0.255	-0.640	-0.400	-0.328
(HF) <sub>2</sub>	0.054	0.052	0.074	0.054	0.040	-0.095	-0.070	-0.060
HF...H <sub>2</sub> O	0.096	0.093	0.176	0.184	0.189	-0.144	-0.120	-0.111
HF...HCN	0.064	0.061	0.208	0.228	0.243	-0.148	-0.113	-0.101
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.042	0.039	0.066	0.077	0.085	-0.024	-0.016	-0.013
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	0.103	0.123	0.317	0.313	0.310	-0.157	-0.138	-0.131
OC...HF	0.036	0.033	0.039	0.085	0.119	-0.084	-0.051	-0.040
OH...H <sub>2</sub> O	0.099	0.061	0.181	0.193	0.202	-0.092	-0.074	-0.069

**Tabelle A.4.1. Unterschied (in kJ/mol) für Basissatzlimit CCSD(T) für verschiedene Geometrien im Vergleich zu der  $\Delta$ Z Geometrie, sowie der Effekt auf die Dissoziationsenergien.<sup>H12</sup>**

	Unterschied zu $\Delta$ Z (1)		Dissoziationsenergie [De]		
	$\Delta$ TZ (2)	MP2 (3)	$\Delta$ Z (1)	$\Delta$ TZ (2)	MP2 (3)
Ac...H <sub>2</sub> O	0.02	0.49	-88.40	-88.50	-89.10
Ac...MeNH <sub>2</sub>		0.45	-48.46		-48.37
Ac...MeOH		0.37	-83.09		-81.90
AcNH <sub>2</sub> ...AcNH <sub>2</sub>		0.22	-69.73		-69.20
AcOH...AcOH		0.26	-82.04		-81.49
Guand+... CH <sub>2</sub> O		0.13	-76.38		-76.36
Guand+... H <sub>2</sub> O	0.02	0.72	-73.80	-73.86	-74.10
H <sub>2</sub> O...MeNH <sub>2</sub>	-0.22	0.00	-29.38	-29.74	-29.38
H <sub>2</sub> O...MeOH	0.01	0.23	-24.15	-24.14	-23.86
H <sub>2</sub> O...Peptide		0.24	-34.66		-34.00
Imd+...CH <sub>2</sub> O		0.58	-63.04		-69.35
Imd+...H <sub>2</sub> O		0.23	-69.52		-69.76
MeNH <sub>2</sub> ...H <sub>2</sub> O	-0.01	0.26	-31.28	-31.27	-30.92
MeNH <sub>2</sub> ... MeNH <sub>2</sub>		0.30	-17.67		-17.61
MeNH <sub>2</sub> ... MeOH		0.29	-13.05		-12.97
MeNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ...CH <sub>2</sub> O		0.08	-80.27		-80.60
MeNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	0.01	0.08	-78.01	-78.01	-78.16
MeNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ... MeNH <sub>2</sub>		0.16	-119.7		-120.5
MeNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ... MeOH		0.17	-89.63		-89.62
MeOH...H <sub>2</sub> O	-0.03	0.19	-21.24	-21.26	-21.31
MeOH... MeNH <sub>2</sub>		0.29	-31.86		-32.04
MeOH...MeOH		0.29	-24.54		-24.17
Peptide...H <sub>2</sub> O		0.23	-21.74		-21.73
<b>Mittlere Abweichung</b>	-0.03	0.29	-	-0.07a	0.31a
<b>RMS Abweichung</b>	0.09	0.34	-	0.14a	0.43a

**Tabelle A.4.2. BSSE (in kJ/mol) für Hartree-Fock für verschiedene Basissätze und verschiedene Extrapolationsschemata.**<sup>H12</sup>

Basissatz	mittl. Abweichung BSSE			RMS BSSE		
	Schema	$l^{-5}$	$e^{-9\sqrt{l}}$	Schema	$l^{-5}$	$e^{-9\sqrt{l}}$
	Extrapoliert			Extrapoliert		
DZ	1.824			1.896		
DZ-F12	0.660			0.702		
DZ-F12 +CABS	0.252			0.261		
TZ	0.505	0.305	0.396	0.546	0.370	0.446
TZ-F12	0.214	0.146	0.177	0.226	0.158	0.189
TZ-F12 +CABS	0.188	0.216	0.100	0.208	0.254	0.136
QZ	0.170	0.066	0.128	0.179	0.076	0.135
QZ-F12	0.047	-0.005	0.025	0.050	0.019	0.029
QZ-F12 +CABS	0.031	0.134	0.015	0.033	0.176	0.020
5Z	0.021	-0.052	-0.004	0.022	0.056	0.009
6Z	0.003	-0.008	-0.000	0.004	0.009	0.001

**Table A.4.3. RMS-Fehler (in kJ/mol) zwischen dem CCSD(T) Basissatzlimit und verschiedenen MP2/CCSD(T) Kombinationen mit cp-Korrekturen.**<sup>H12</sup>

MP2-F12\CCSD(F12)(T)	D,TZ-F12	TZ-F12	DZ-F12	Kein
QZ-F12	0.47	0.50	0.99	1.41
D,TZ-F12	0.62	0.65	1.13	1.33
TZ-F12		0.61	1.11	1.43
DZ-F12			1.43	1.38

**Table A.4.4. CCSD(T)-Basissatzlimit-Werte (im Falle der 16 vorherigen Systeme CCSDT(Q)-Werte, siehe Fußnote <sup>a</sup>) (in kJ/mol) für die 49 Wasserstoffverbrückten Dimeren aus Abbildung A.11 inklusive Geometrierelaxation der Monomere. <sup>H12</sup>**

Molekül	Beste Wert		Molekül	Beste Wert	
Ac <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	-82.88	±0.25	MeOH...H <sub>2</sub> O	-21.09	±0.24
Ac <sup>-</sup> ...MeNH <sub>2</sub>	-46.86	±0.45	MeOH... MeNH <sub>2</sub>	-31.06	±0.36
Ac <sup>-</sup> ...MeOH	-78.85	±0.43	MeOH...MeOH	-24.16	±0.36
AcNH <sub>2</sub> ...AcNH <sub>2</sub>	-64.21	±0.36	MeOH...Peptide	-33.78	±0.53
AcOH...AcOH	-70.48	±0.41	Peptide...H <sub>2</sub> O	-21.51	±0.33
Guand <sup>+</sup> ... CH <sub>2</sub> O	-74.70	±0.29	Peptide...MeNH <sub>2</sub>	-30.83	±0.51
Guand <sup>+</sup> ... H <sub>2</sub> O	-72.40	±0.24	Peptide...MeOH	-26.16	±0.52
Guand <sup>+</sup> ... MeNH <sub>2</sub>	-79.40	±0.53	EtAc...EtAc	-16.45 <sup>b</sup>	±0.55
Guand <sup>+</sup> ... MeOH	-80.72	±0.52	CH <sub>2</sub> O...CH <sub>2</sub> O	-19.02	±0.33
H <sub>2</sub> O... MeNH <sub>2</sub>	-29.20	±0.44	ClH...NH <sub>3</sub>	-35.15	±0.1 <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> O... MeOH	-23.77	±0.22	CN <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O	-65.69	±0.1 <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> O... Peptide	-33.74	±0.34	CO...HF	-7.32	±0.1 <sup>a</sup>
Imd <sup>+</sup> ...CH <sub>2</sub> O	-67.37	±0.54	FH...NH <sub>3</sub>	-52.67	±0.1 <sup>a</sup>
Imd <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	-68.02	±0.55	H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O	-21.02	±0.1 <sup>a</sup>
Imd <sup>+</sup> ...MeNH <sub>2</sub>	-92.69	±0.59	H <sub>2</sub> O...NH <sub>3</sub>	-27.12	±0.1 <sup>a</sup>
Imd <sup>+</sup> ...MeOH	-76.38	±0.55	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	-141.62	±0.1 <sup>a</sup>
MeNH <sub>2</sub> ...H <sub>2</sub> O	-30.54	±0.22	HCC...H <sub>2</sub> O	-77.02	±0.1 <sup>a</sup>
MeNH <sub>2</sub> ... MeNH <sub>2</sub>	-17.47	±0.36	HCl...HCl	-8.55	±0.1 <sup>a</sup>
MeNH <sub>2</sub> ... MeOH	-12.86	±0.35	HF...HF	-19.19	±0.1 <sup>a</sup>
MeNH <sub>2</sub> ...Peptide	-22.67	±0.52	HF...H <sub>2</sub> O	-36.66	±0.1 <sup>a</sup>
MeNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ...CH <sub>2</sub> O	-78.59	±0.27	HF...HCN	-31.05	±0.1 <sup>a</sup>
MeNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	-76.70	±0.24	NH <sub>3</sub> ...NH <sub>3</sub>	-13.26	±0.1 <sup>a</sup>
MeNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ... MeNH <sub>2</sub>	-106.74	±0.32	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ...H <sub>2</sub> O	-85.77	±0.1 <sup>a</sup>
MeNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ... MeOH	-86.12	±0.32	OC...HF	-15.06	±0.1 <sup>a</sup>
			H <sub>2</sub> O...OH <sup>-</sup>	-110.75	±0.1 <sup>a</sup>

**Table A.4.5. RMS Fehler des kleineren Satzes von 16 wasserstoffverbrückten Dimeren aus Abbildung 3.1 im Vergleich zu dem Satz von 49 wasserstoffverbrückten Dimeren aus Abbildung 4.1 für zahlreiche Dichtefunktionale mit oder ohne Dispersionskorrekturterm.<sup>H11</sup>**

Funktional	16 H-Brücken			49 H-Brücken		
	keine	D2	D3	keine	D2	D3
B97-D		2.70	2.81		3.63	3.17
BLYP	2.70	3.86	3.21	6.97	3.44	2.74
BOP	9.05		4.26	13.31		4.63
BP86	3.78	6.22	5.81	6.05	5.62	5.29
BPBE	4.25		4.15	8.89		3.97
HCTH/407	3.66			7.31		
mPWLYP	3.26		6.61	4.32		5.43
OLYP	9.59		3.56	14.62		4.03
OPBE	10.29		4.71	17.83		7.09
PBE	5.60	8.03	7.14	4.29	6.97	5.82
revPBE	5.81		3.24	9.77		3,35
TPSS	3.14		4.93	5.09	4.00	3.97
vdW-DF04			2.86			3.53
vdW-DF2			2.81			2.44
VSXC	6.38			24.61		
VV09			7.03			6.09
VV10			3.84			4.15
APF	2.87		4.77	4.87		4.42
B3LYP	1.90	4.01	3.20	5.24	3.70	2.67
B3PW91	3.34		3.41	6.94		2.93
BHandHLYP	1.75		2.75	4.15		3.01
BMK	2.88		1.79	5.48		3.01
B97	3.21			5.72		
B97-1	2.62			3.11		
B97-2	4.56			7.47		
BNL	15.42			13.74		
CAM-B3LYP	3.75		5.36	2.98		4.73
HISSbPBE	4.06			4.00		
HSE03	4.55			3.35		
HSE06	4.06			4.13		
LRC-BOP	5.81			4.82		
LRC-wPBE	2.53		2.97	5.16		2.16
LRC-wPBEh	3.38			4.16		
MCY2	4.01			8.35		
omegaB97	3.18			2.97		
omegaB97X	3.07		3.11	2.41		2.18
PBE0	3.79		5.28	4.17		4.29
TPSSh	2.61		4.16	4.93		3.30
M05	1.65	2.29	3.47	1.83		
M052X	4.23	4.32	2.77	2.92		
M06L	2.10	2.06	3.29	2.91		
M06	1.65	1.61	3.09	1.94		
M062X	2.88	3.48	2.26	2.29		
M06HF	14.64	6.76	8.96	5.34		
M08SO	1.56		2.44			
M08HX	1.74		1.93			
M11L	7.02		7.54			
M11	2.19		1.97			
MN12L	5.36		6.80			
MN12SX	4.98		5,44			
N12	4.98		5.92			
N12X	5.19		4,56			
PW6B95	3.08	2.46		2.23	1.98	
SOGGA	5.80		8.66			
SOGGA11	5.80		8.68			
SOGGA11X	1.81		4.75			

**Tabelle A.4.6: Die intramolekularen Bindungsabstände (siehe Abbildung 4.71) in pm und Winkel in Grad von B3LYP im Ethylacetat-Kristall im Vergleich zur Röntgenstrukturanalyse, bei der die Standardabweichungen in Klammern gegeben sind. Mol. 1 und Mol. 2 sind die beiden Moleküle des Dimers im Kristall.<sup>H27</sup>**

	Röntgenstruktur		B3LYP+D2		MOGUL
	Mol. 1	Mol. 2	Mol. 1	Mol. 2	Daten <sup>a</sup>
O1-C1	120.30(15)	119.13(16)	121.3	120.9	120.1(25)
O2-C1	134.19(16)	134.14(16)	133.6	134.0	133.5(33)
O2-C3	145.36(16)	145.50(15)	145.6	145.6	146.0(25)
C1-C2	149.2(2)	149.46(18)	149.3	149.4	149.1(24)
C3-C4	150.4(2)	149.6(2)	150.7	150.6	145.5(80)
O1-C1-O2	122.97(13)	122.61(12)	123.1	123.2	122.2(39)
O1-C1-C2	125.27(13)	125.22(13)	125.4	125.5	125.0(30)
O2-C1-C2	111.75(11)	112.17(12)	111.5	112.3	111.8(31)
O2-C3-C4	107.16(11)	107.20(11)	106.5	106.3	108.5(30)
C1-O2-C3	116.42(10)	116.10(10)	117.5	116.6	117.4(51)
C1-O2-C3-C4	179.14(12)	-176.64(13)	178.2	-176.9	
C3-O2-C1-O1	-0.4(2)	-0.8(2)	-2.3	-3.5	
C3-O2-C1-C2	-179.66(12)	179.56(12)	177.5	175.1	

<sup>a</sup> Datenanalyse des CSD nach Ethylacetat-ähnlichen Strukturen mit dem MOGUL-Programm,<sup>518-520</sup> aus dem sich mehr als 10000 vergleichbare Fragmente ergeben haben (Mittelwert).

**Tabelle A.4.7: Energien verschiedener Phasen und Methoden für Tetravinylkohlenstoff in kJ/mol.**

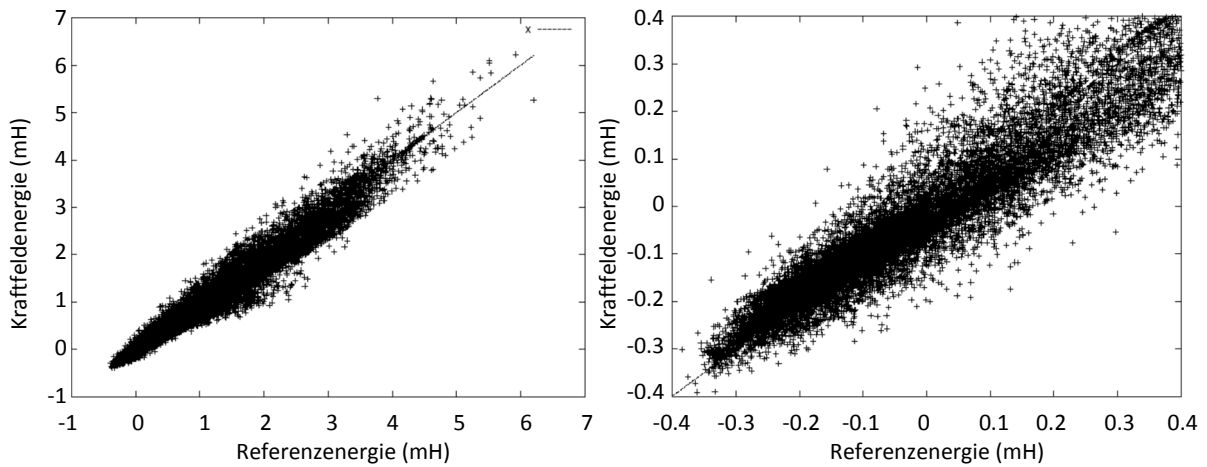
<sup>H29</sup>

Tetravinyl-Kohlenstoff	Phase	Sublimations Energie	Sublimations Enthalpie	Inklusive 3-Körper
BLYP	alpha	-76.2	-73.4	-66.5
	beta	-75.3	-72.8	-66.0
	gamma	-65.0	-58.7	-51.7
PBE	alpha	-70.4	-64.3	-57.9
	beta	-68.1	-62.5	-56.3
	gamma	-56.0	-49.7	-43.3
RPBE	alpha	-82.7	-76.6	-70.4
	beta	-80.0	-74.5	-68.5
	gamma	-69.0	-62.6	-56.4
optB88-vdW	alpha	-44.0	-37.9	
	beta	-43.2	-37.7	
	gamma	-30.8	-24.4	
vdW-DF2	alpha	-25.0	-18.9	
	beta	-24.9	-19.4	
	gamma	-12.2	-5.9	

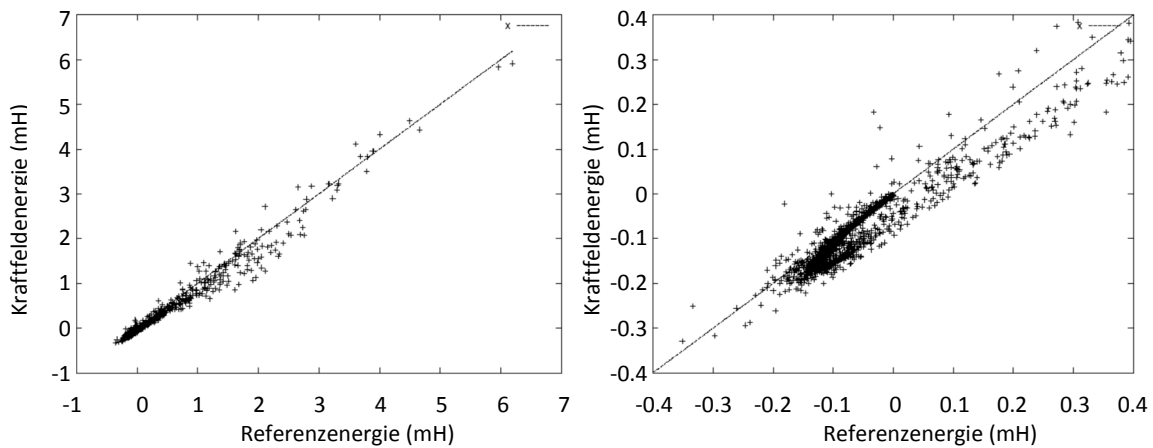
**Tabelle A.4.8: Energien verschiedener Phasen und Methoden für Tetravinylzinn und Tetravinylblei in kJ/mol.<sup>H29</sup>**

	Phase	Tetravinylzinn			Tetravinylblei		
		Sublimations Energie	Sublimations Enthalpie	Inklusive 3-Körper	Sublimations Energie	Sublimations Enthalpie	Inklusive 3-Körper
BLYP	alpha	-97.4	-92.3	-85.2	-102.7	-98.2	-90.8
	beta	-97.6	-95.1	-88.0	-103.8	-99.5	-92.2
	gamma	-110.8	-103.6	-95.9	-118.2	-111.7	-103.7
PBE	alpha	-78.7	-73.6	-67.1	-83.7	-79.2	-72.4
	beta	-80.7	-78.3	-71.9	-85.8	-81.5	-75.0
	gamma	-87.7	-80.5	-73.4	-94.0	-87.5	-80.2
RPBE	alpha	-99.2	-94.1	-87.6	-105.9	-101.4	-94.8
	beta	-100.5	-98.0	-91.6	-106.3	-102.1	-95.5
	gamma	-109.0	-101.8	-94.7	-116.6	-110.1	-102.7
optB88-vdW	alpha	-54.8	-49.6		-102.6	-98.1	
	beta	-57.1	-54.6		-105.4	-101.2	
	gamma	-64.6	-57.4		-114.1	-107.6	
vdW-DF2	alpha	-33.9	-2.8		-81.1	-76.6	
	beta	-35.0	-32.5				
	gamma	-40.2	-33.0		-87.7	-81.2	

## b. Grafiken



**Abbildung A.3.1:** Berechnete Referenzenergien im Vergleich zu den Energien des Kraftfeldes für das große Grid. Die rechte Seite stellt eine Vergrößerung der linken Seite dar. <sup>H5</sup>



**Abbildung A.3.2:** Ein weiterer Punkt auf der He...HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> Hyperfläche, bei dem HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> als Cluster vorliegt und ein weiteres Wassermolekül lediglich lose assoziiert ist. Auf der rechten Seite ist eine Vergrößerung der linken Seite dargestellt. <sup>H5</sup>

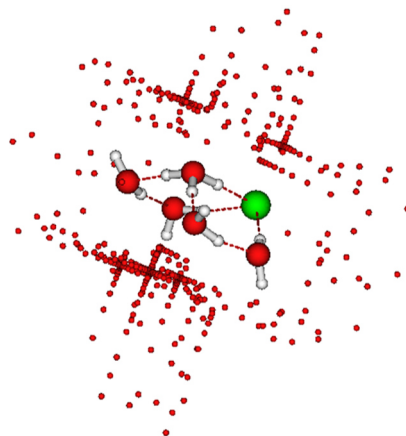




Abbildung A.3.3: Die Gridpunkte, die für eine Geometrie von He...HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> berechnet wurden.<sup>H5</sup>

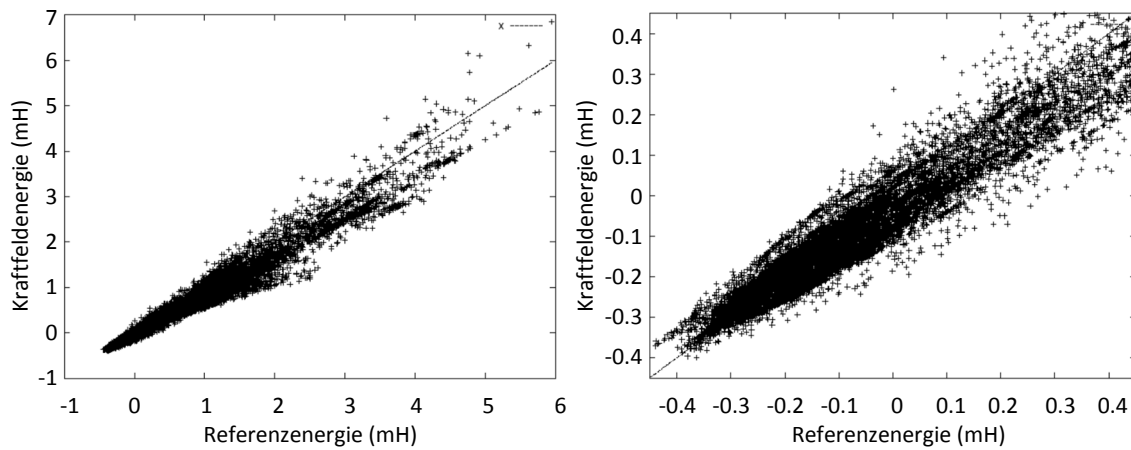


Abbildung A.3.4 Die Referenzenergien von He...HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> im Vergleich zu den Energien des Kraftfeldes. Auf der rechten Seite ist eine Vergrößerung der linken Seite dargestellt.<sup>H5</sup>

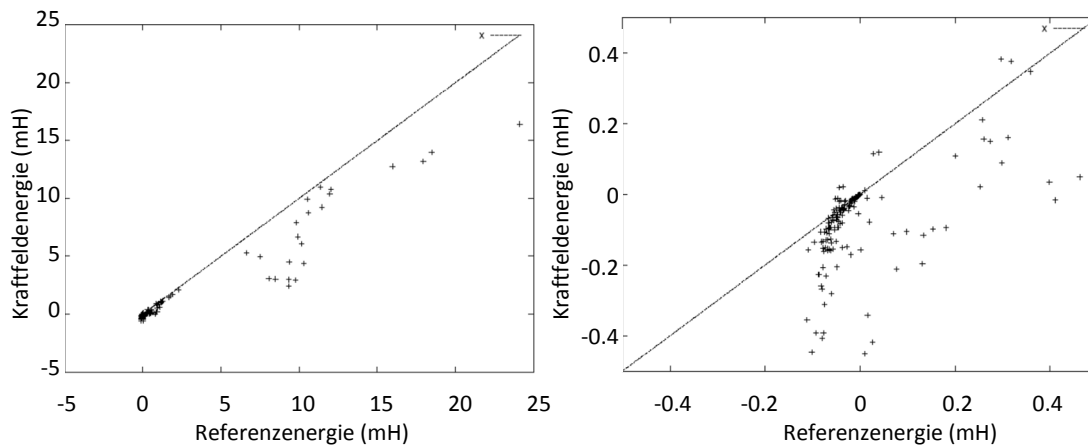


Abbildung A.3.5: Die Referenzenergien von He...H<sub>2</sub>O im Vergleich zu den Energien des Kraftfeldes. Auf der rechten Seite ist eine Vergrößerung der linken Seite dargestellt.<sup>H5</sup>

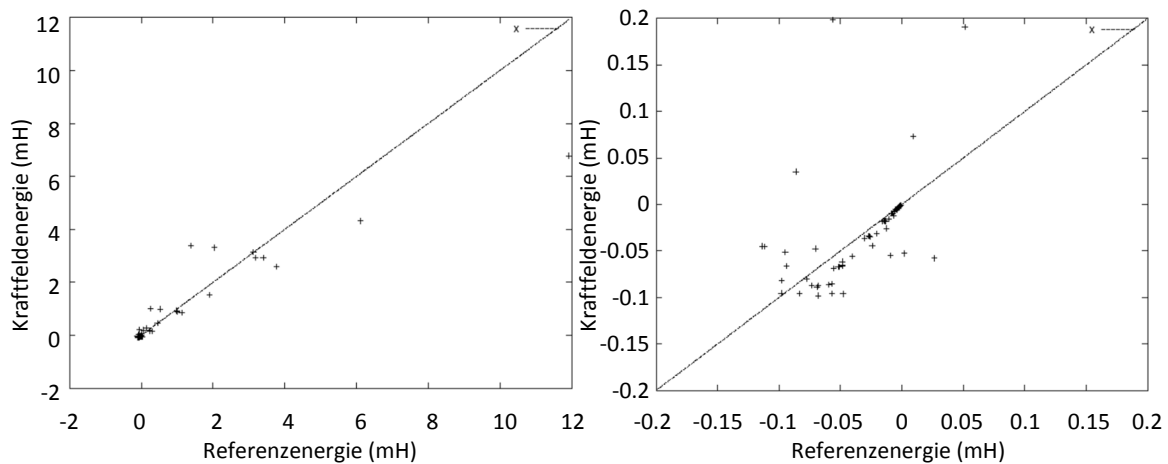


Abbildung A.3.6: Die Referenzenergien von He...HCl im Vergleich zu den Energien des Kraftfeldes. Auf der rechten Seite ist eine Vergrößerung der linken Seite dargestellt.<sup>H5</sup>

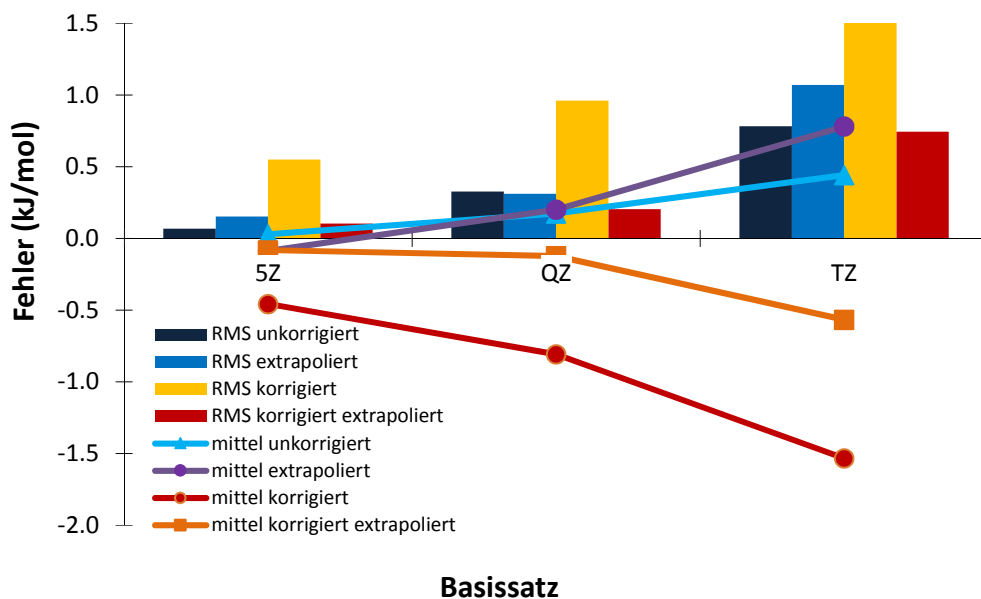


Abbildung A.4.1: Basissatzkonvergenz von MP2 im Vergleich zu MP2/aug'-cc-pV6Z. Die RMS-Fehler sind in Balken dargestellt, die mittleren Abweichungen in Linien. Die Werte wurden ohne  $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN} \dots \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCC} \dots \text{H}_2\text{O}$  berechnet. "korrigiert" impliziert den counterpoise-korrigierten Wert, "extrapoliert" eine Basissatzextrapolation mit dem jeweils niedrigeren Basissatz nach Gleichung (43).<sup>H8</sup>

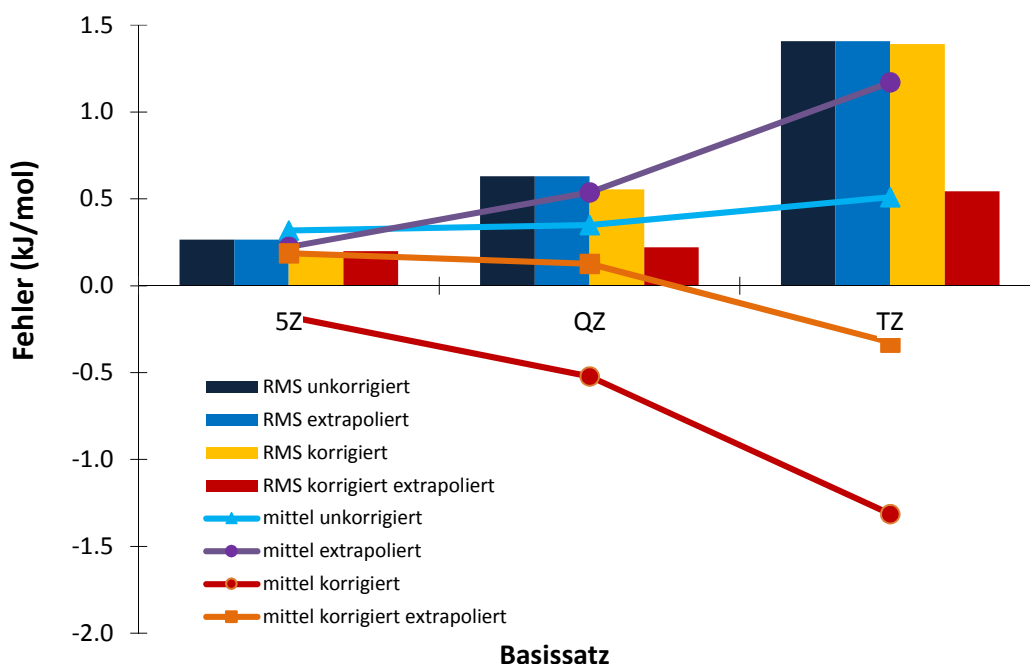


Abbildung A.4.2: Basissatzkonvergenz von MP2 im Vergleich zu counterpoise-korrigiertem MP2/aug'-cc-pV6Z. Die Werte wurden ohne  $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN} \dots \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCC} \dots \text{H}_2\text{O}$  berechnet. "korrigiert" impliziert den counterpoise-korrigierten Wert, "extrapoliert" eine Basissatzextrapolation mit dem jeweils niedrigeren Basissatz nach Gleichung (43).<sup>H8</sup>

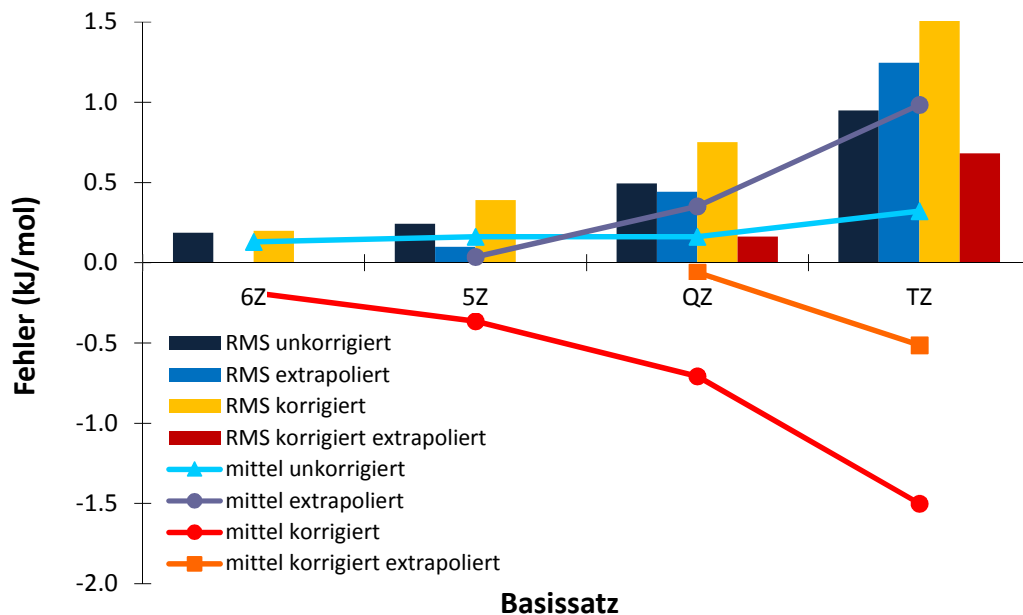


Abbildung A.4.3: Basissatzkonvergenz von MP2 im Vergleich zu extrapoliertem MP2/aug'-cc-pV{5,6}Z. Die Werte wurden ohne  $\text{H}_3\text{O}^+\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-\dots\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCC}\dots\text{H}_2\text{O}$  berechnet. "korrigiert" impliziert den counterpoise-korrigierten Wert, "extrapoliert" eine Basissatzextrapolation mit dem jeweils niedrigeren Basissatz nach Gleichung (43).<sup>H8</sup>

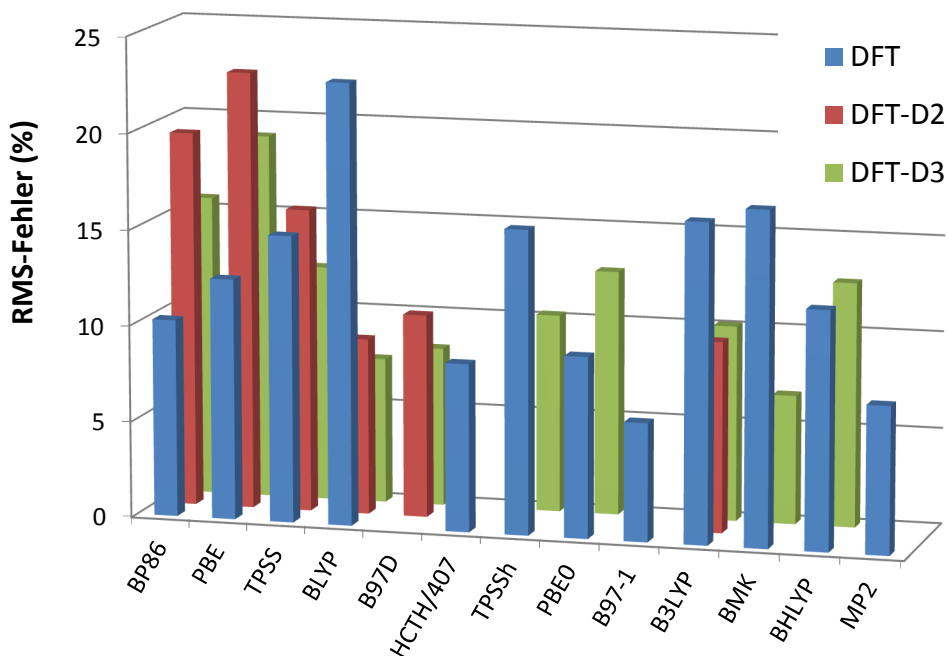


Abbildung A.4.4: Der prozentuale RMS-Fehler verschiedener Funktionale mit Dispersionskorrekturen und MP2 im Vergleich mit den besten Rechnungen für die hier untersuchten *neutralen*, wasserstoffverbrückten Systeme. Für die Funktionale wurden aug-pc-3-Basissätze verwendet, für MP2 eine aug-cc-pV{5,6}Z-Extrapolation.<sup>H11</sup>

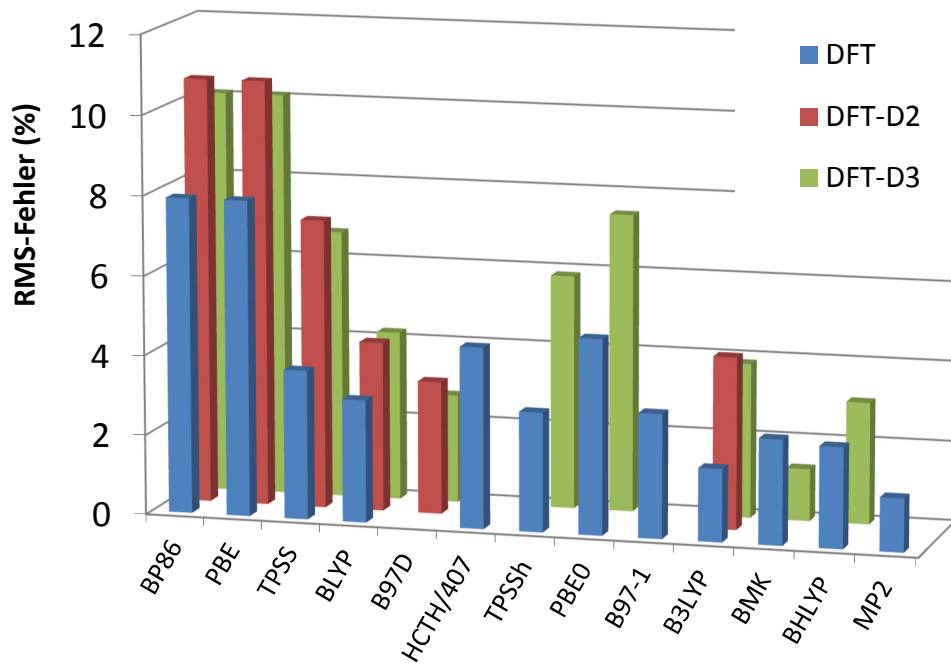


Abbildung A.4.5: Der RMS-Fehler verschiedener Funktionale mit Dispersionskorrekturen und MP2 im Vergleich mit den besten Rechnungen für die hier untersuchten *geladenen*, wasserstoffverbrückten Systeme. Für die Funktionale wurden aug-pc-3-Basissätze verwendet, für MP2 eine aug-cc-pV{5,6}Z-Extrapolation.<sup>H11</sup>

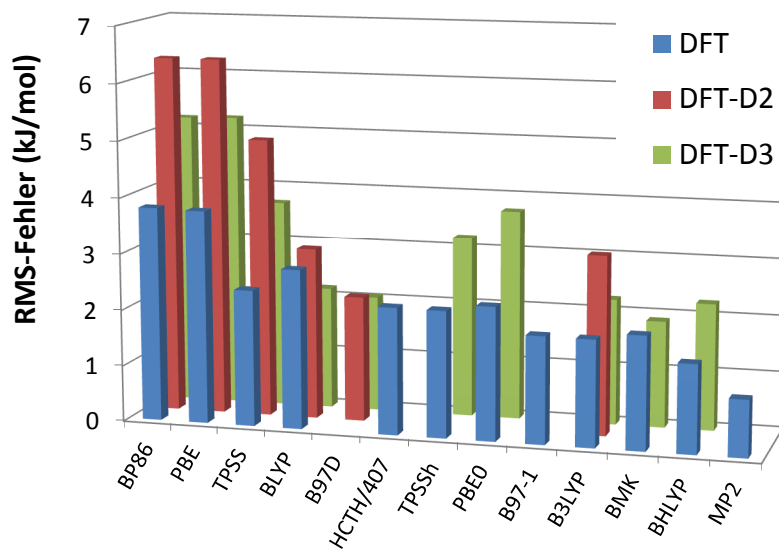


Abbildung A.4.6: Der RMS-Fehler verschiedener Funktionale mit Dispersionskorrekturen und MP2 im Vergleich mit den besten Rechnungen für die hier untersuchten *neutralen*, wasserstoffverbrückten Systeme. Für die Funktionale wurden aug-pc-3-Basissätze verwendet, für MP2 eine aug-cc-pV{5,6}Z-Extrapolation.<sup>H11</sup>

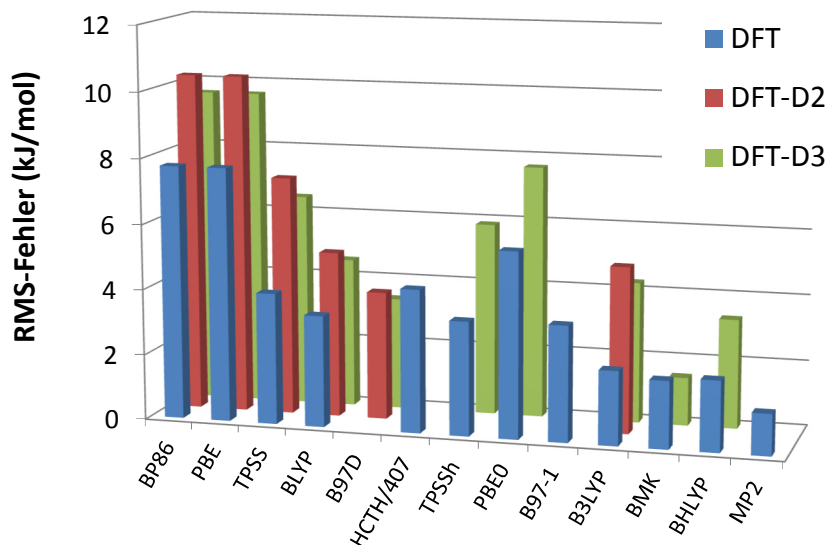


Abbildung A.4.7: Der RMS-Fehler verschiedener Funktionale mit Dispersionskorrekturen und MP2 im Vergleich mit den besten Rechnungen für die hier untersuchten *geladenen*, wasserstoffverbrückten Systeme. Für die Funktionale wurden aug-pc-3-Basissätze verwendet, für MP2 eine aug-cc-pV{5,6}Z-Extrapolation.<sup>H11</sup>

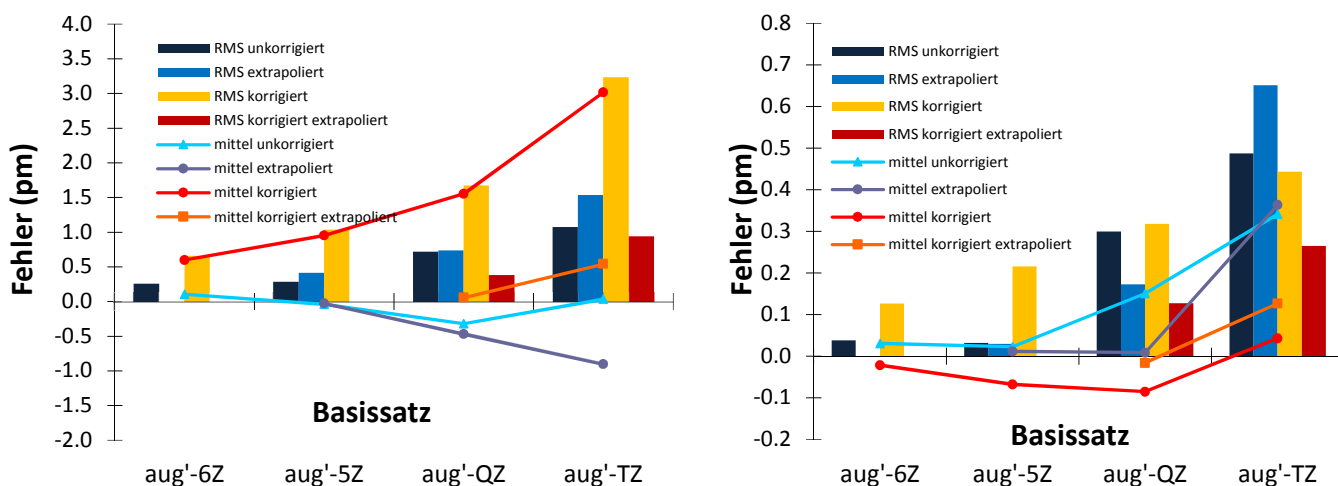


Abbildung A.4.8: Basissatzkonvergenz von MP2 im Vergleich zu extrapoliertem MP2/aug'-cc-pV{Q,5}Z für X-H...Y-Distanzen der Wasserstoffbrücken (links) und die X-H-Geometrieshifts im Vergleich zu den Monomeren (rechts). Die Werte wurden ohne H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>...H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>...H<sub>2</sub>O, CN<sup>-</sup>...H<sub>2</sub>O und HCC...H<sub>2</sub>O berechnet.<sup>H8</sup>

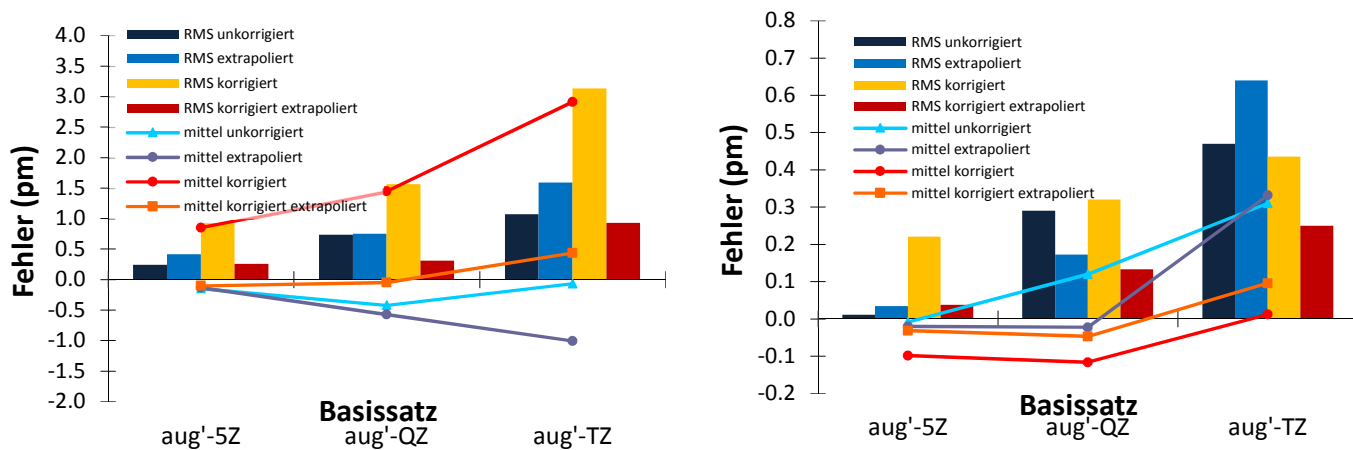


Abbildung A.4.9: Basissatzkonvergenz von MP2 im Vergleich zu MP2/aug'-cc-pV6Z für X-H..Y-Distanzen der Wasserstoffbrücken (links) und die X-H-Geometrieshifts im Vergleich zu den Monomeren (rechts). Die RMS-Fehler sind in Balken dargestellt, die mittleren Abweichungen in Linien. Die Werte wurden ohne  $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^- \dots \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCC}^- \dots \text{H}_2\text{O}$  berechnet. <sup>H8</sup>

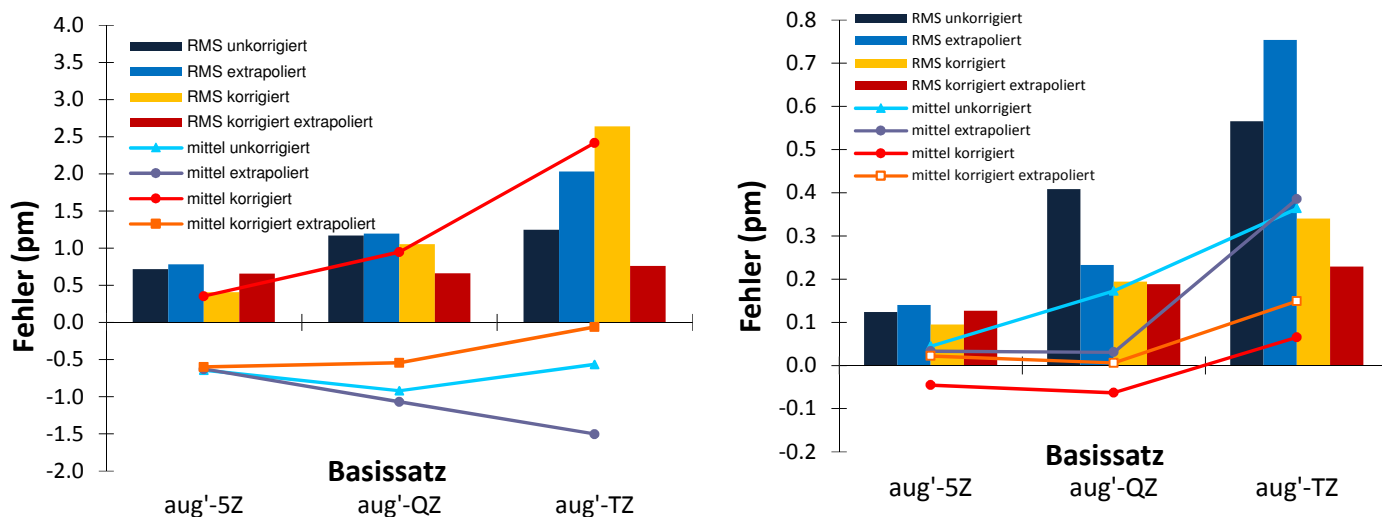


Abbildung A.4.10: Basissatzkonvergenz von MP2 im Vergleich zu cp-korrigiertem MP2/aug'-cc-pV6Z für X-H..Y-Distanzen der Wasserstoffbrücken (links) und die X-H-Geometrieshifts im Vergleich zu den Monomeren (rechts). Die RMS-Fehler sind in Balken dargestellt, die mittleren Abweichungen in Linien. Die Werte wurden ohne  $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^- \dots \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCC}^- \dots \text{H}_2\text{O}$  berechnet. <sup>H8</sup>

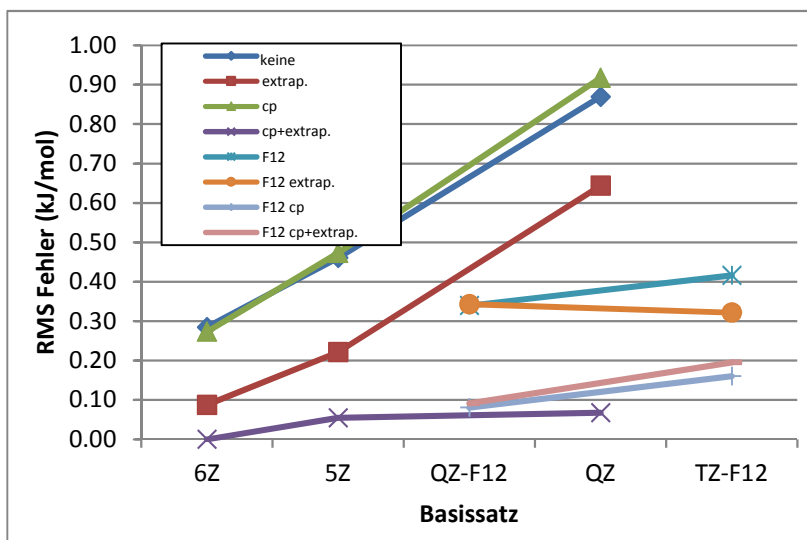


Abbildung A.4.11: Basissatzkonvergenz von MP2 für verschiedene Basissätze und F12 im Vergleich zum MP2-Basissatzlimit als RMS-Fehler für den HB49-Satz. <sup>H12</sup>

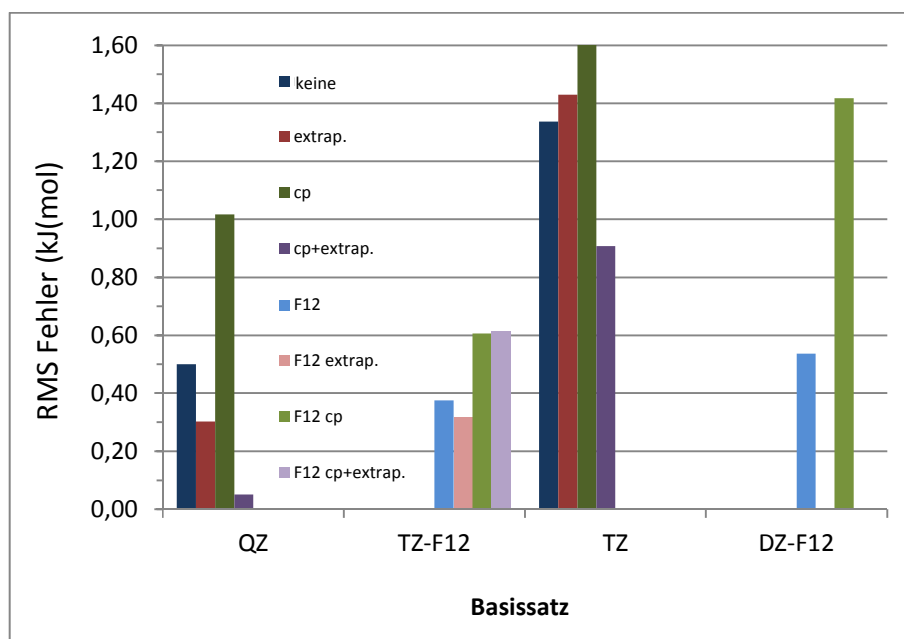


Abbildung A.4.12: Basissatzkonvergenz von CCSD(T) für verschiedene Basissätze und F12 im Vergleich zum CCSD(T)-Basissatzlimit als RMS-Fehler für den HB49-Satz. <sup>H12</sup>

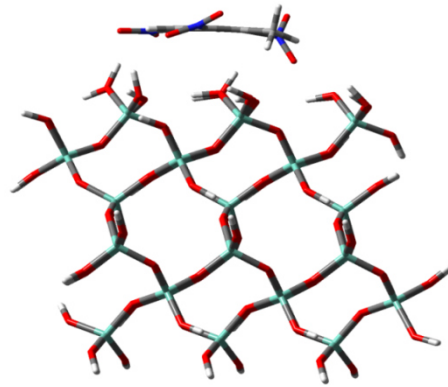


Abbildung A.4.13: TNT auf der (001) SiO<sub>2</sub> Oberfläche mit M06-2X/631G\*\* berechnet. <sup>H26</sup>

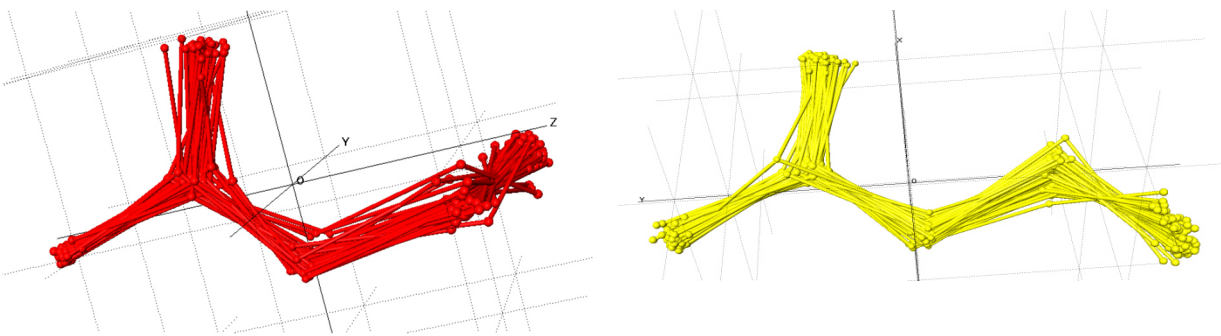


Abbildung A.4.14: *gauche*- (links) und *trans*- (rechts) Konformere von Ethylacetat als Solvat aus der CSD. <sup>H27</sup>

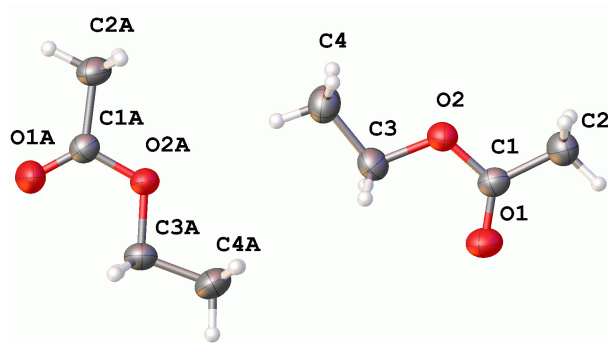


Abbildung A.4.15: Die beiden unabhängigen Ethylacetat-Moleküle in der Einheitszelle, diese sind über die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen C(4)-H(4A)...O(2A) verknüpft. Sie beschreiben die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Dimeren. <sup>H27</sup>



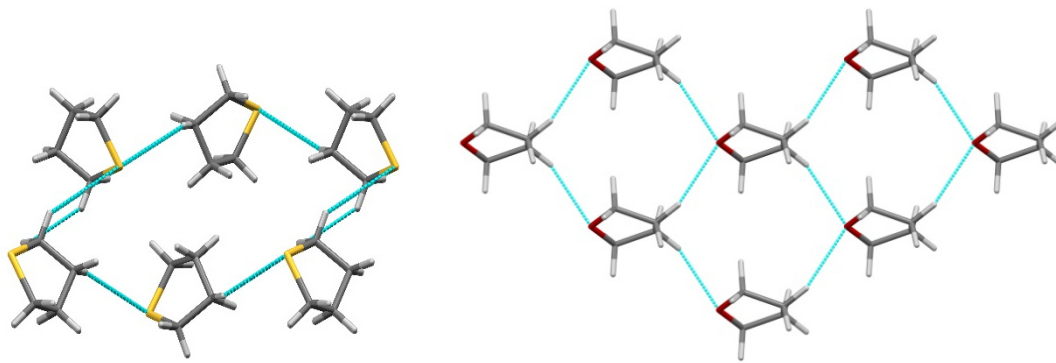


Abbildung A.4.16: Darstellung von THF-Molekülen im Kristallgitter (links). Schematische Darstellung der THF-Molekülen im Molekülkristall (rechts). Die Kohlenstoffatome sind in dunkelgrau, die Wasserstoffatome in weiß, Schwefel in gelb und Sauerstoff in rot dargestellt. <sup>H28</sup>

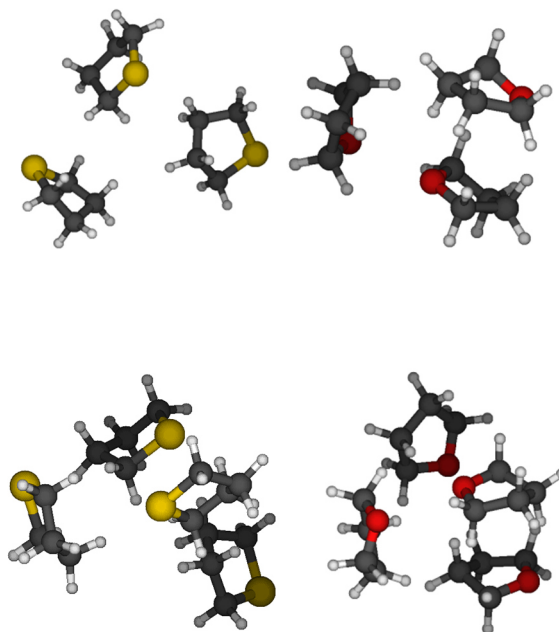


Abbildung A.4.17: Trimere und Tetramere von THF (rechts) und THT (links), ausgehend von der Kristallstruktur. <sup>H28</sup>

## 8. Veröffentlichungen

### 8.1 Eigene Veröffentlichungen mit Erwähnung in der Habilitationsschrift

- <sup>H1</sup> A. D. Boese, A. Chandra, J. M.L. Martin und D. Marx, „From ab initio quantum chemistry to molecular dynamics: The delicate case of hydrogen bonding in ammonia“, J. Chem. Phys., 119, 5965 (2003).
- <sup>H2</sup> A. D. Boese, M. Oren, O. Atasoylu, J. M.L. Martin, M. Kallay und J. Gauss, „W3 theory: Robust computational thermochemistry in the kJ/mol accuracy range“, J. Chem. Phys. 120, 4129 (2004).
- <sup>H3</sup> A. D. Boese, „Assessment of Coupled Cluster Theory and more Approximate Methods for Hydrogen Bonded Systems“, J. Chem. Theory Comput. 9, 4403 (2013); (A) 10, 893 (2014).
- <sup>H4</sup> A. D. Boese und J. M.L. Martin, „Development of density functionals for thermochemical kinetics“, J. Chem. Phys 121, 3405 (2004).
- <sup>H5</sup> A. D. Boese, H. Forbert, M. Masia, A. Tekin, D. Marx und G. Jansen, „Constructing simple yet accurate potentials for describing the solvation of HCl/water clusters in bulk helium and nanodroplets“, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 14550 (2011).
- <sup>H6</sup> E. Codorniu-Hernández, A. D. Boese, C. Schauerte, A. Rolo-Naranjo, R. Miranda-Quintana, L. A. Montero-Cabrera und R. Boese, „MMH-2 as a new approach for the prediction of intermolecular interactions: the crystal packing of acetamide“, Cryst. Eng. Comm. 11, 2358 (2009).
- <sup>H7</sup> A. D. Boese und J. Sauer (2016), „Embedded and DFT Calculations on the Crystal Structures of Small Alkanes, notably Propane“, Crys. Growth&Design 17, 1636 (2017).
- <sup>H8</sup> A. D. Boese, J. M.L. Martin und Wim Klopper, „Basis set limit coupled cluster study of h-bonded systems and assessment of more approximate methods“, J. Phys. Chem. A 111, 11122 (2007).
- <sup>H9</sup> A. D. Boese, M. Torheyden, G. Jansen, S. Höfener und W. Klopper, „Effects of counterpoise correction and basis set extrapolation on the MP2 geometries of hydrogen bonded dimers of ammonia, water, and hydrogen fluoride“, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 1230 (2011).
- <sup>H10</sup> E. Codorniu-Hernández, A. D. Boese und P. Kusalik, „The hemibond as an alternative condensed phase structure for the hydroxyl radical“, Can. J. Chem. 7, 544 (2013).
- <sup>H11</sup> A. D. Boese, „Density Functional Theory and Hydrogen Bonds: Are we there yet?“, ChemPhysChem 16, 978 (2015).
- <sup>H12</sup> A. D. Boese, Mol. Phys., „Basis-Set Limit Coupled Cluster Studies of Hydrogen-Bonded Systems“, Mol. Phys. 113, 1618 (2015).
- <sup>H13</sup> A. D. Boese, H. Schneider, A. N. Gloess und J. M. Weber, „The infrared spectrum of Au<sup>-</sup>(CO)<sub>2</sub>“, J. Chem. Phys. 122, 154301 (2005).
- <sup>H14</sup> H. Schneider, A. D. Boese und J. M. Weber, „Unusual hydrogen bonding behavior in binary complexes of coinage metal anions with water“, J. Chem. Phys. 123, 084307 (2005).
- <sup>H15</sup> H. Schneider, A. D. Boese und J. M. Weber, „Infrared spectra of O<sub>2</sub><sup>-</sup> (CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> clusters (n=1-6): Asymmetric docking at the pi\* orbital“, J. Chem. Phys 123, 074316 (2005).
- <sup>H16</sup> A. D. Boese, W. Klopper und Jan M.L. Martin, „Anharmonic force fields and thermodynamic functions using density functional theory“, Mol. Phys 103, 863 (2005).
- <sup>H17</sup> A. D. Boese, W. Klopper und Jan M.L. Martin, „Assessment of various density functionals and basis sets for the calculation of molecular anharmonic force fields“, Int. J. Quant. Chem. 104, 830 (2005).
- <sup>H18</sup> A. D. Boese und Jan M. L. Martin, „Vibrational spectra of the azabenzenes revisited: Anharmonic force fields“, J. Phys. Chem. A 108, 3085 (2004).
- <sup>H19</sup> A. D. Boese und E. Codorniu-Hernández, „Cross-talk between amino acid residues and flavonoid derivatives: insights into their chemical recognition“, Phys. Chem. Chem. Phys. (2012).
- <sup>H20</sup> S. Tosoni, A. D. Boese und J. Sauer., „Interaction Between Gold Atoms and Thio-Aryl Ligands on the Au(111) Surface“, J. Phys. Chem. C 115, 24871 (2011).
- <sup>H21</sup> A. D. Boese und J. Sauer, „Accurate adsorption energies of small molecules on oxide surfaces: CO-MgO(001)“, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 16481 (2013).
- <sup>H22</sup> A. D. Boese und J. Sauer, „Accurate adsorption energies of small molecules on oxide surfaces: CH<sub>4</sub>/MgO(001) and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/MgO(001)“, J. Comp.Chem. 37, 2374 (2016).
- <sup>H23</sup> A. D. Boese und P. Saalfrank, „CO Molecules on a NaCl(100) Surface: Structures, Energetics and Vibrational Davydov Splittings at various Coverages“, J. Phys. Chem. C 120, 12637 (2016).
- <sup>H24</sup> Bachelorarbeit F. Müller (2012), Vertiefungsarbeit T. M. Maier (2011), Humboldt-Universität zu Berlin.

<sup>H25</sup> O. Tsendra, A. M. Scott, L. Gorb, A. D. Boese, F. C. Hill, D. Lesczynska, und J. Leszczynski, „Adsorption of Nitrogen-Containing Compounds on the (100) alpha-Quartz Surface: Ab Initio Cluster Approach“, *J. Phys. Chem. C* 118, 3023 (2014).

<sup>H26</sup> O. Tsendra, O. Isayev, L. Gorb, A. D. Boese, A. M. Scott, F. C. Hill, D. Lesczynska, und J. Leszczynski (2016), "Adsorption of nitroaromatic compounds on the (001)  $\alpha$ -quartz surface", *Manuskript in Arbeit*.

<sup>H27</sup> A. D. Boese, M. Kirchner, G. E. Echeverria und R. Boese, „Ethyl Acetate: X-ray, Solvent and Computed Structures“, *Chem. Phys. Chem.* 14, 799 (2013).

<sup>H28</sup> A. D. Boese und R. Boese, „Tetrahydrothiophene and Tetrahydrofuran, Computational and X-Ray Studies in the Crystalline Phase“, *Crystal Growth & Design*, 15, 1073 (2015).

<sup>H29</sup> A. D. Boese, J. Benet-Buchholz, O. Tsendra, G. Jansen und R. Boese, *Manuskript in Arbeit*.

## 8.2 Veröffentlichungen, die von 2006-2017 erschienen, deren Inhalte aber nicht in der Habilitationsschrift erwähnt sind

<sup>N1</sup> A. D. Boese und J. M. L. Martin, „Anharmonic force fields of perchloric acid, HClO<sub>4</sub>, and perchloric anhydride, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. An extreme case of inner polarization“, *J. Mol. Struct.* 780, 310 (2006).

<sup>N2</sup> M. Quintal, A. Karton, M. A. Iron, A. D. Boese und J. M. L. Martin, „Benchmark study of DFT functionals for late-transition-metal reactions“, *J. Phys. Chem. A* 110, 709 (2006).

<sup>N3</sup> R. Sertchook, A. D. Boese und J. M. L. Martin, „Rozen's epoxidation reagent, CH<sub>3</sub>CN center dot HOF: A theoretical study of its structure, vibrational spectroscopy, and reaction mechanism“, *J. Phys. Chem. A* 110, 8275 (2006).

<sup>N4</sup> N. L. Doltsinis, M. Burchard, W. V. Maresch, A. D. Boese und T. Fockenberg, „Ab initio molecular dynamics study of dissolved SiO<sub>2</sub> in supercritical water“, *J. Theor. Comp. Chem.* 6, 49 (2007).

<sup>N5</sup> J. Aguilera-Iparraguirre, A. D. Boese, W. Klopper und B. Ruscic, „Accurate ab initio computation of thermochemical data for C<sub>3</sub>H<sub>x</sub> (x=0,...,4) species“, *Chem. Phys.* 346, 56 (2008).

<sup>N6</sup> O. Hampe, M. Neumaier, A. D. Boese, J. Lemaire, G. Nieder-Schattenburg und M. M. Kappes, „Infrared multiphoton electron detachment spectroscopy of C<sub>76</sub><sup>2-</sup>“, *J. Chem. Phys.* 131, 1234306 (2009).

<sup>N7</sup> T. M. Maier, A. D. Boese, J. Sauer, T. Wende, M. Fagiani, und K. R. Asmis, „The vibrational spectrum of FeO<sub>2</sub><sup>+</sup> isomers-Theoretical benchmark and experiment“, *J. Chem. Phys.* 140, 204315 (2014).

<sup>N8</sup> A. Mavrandonakis, K. D. Vogiatzis, A. D. Boese, K. Fink, T. Heine und W. Klopper, „Ab Initio Study of the Adsorption of Small Molecules on Metal-Organic Frameworks with Oxo-centered Trimetallic Building Units: The Role of the Undercoordinated Metal Ion“, *Inorg. Chem.* 54, 8251 (2015).

<sup>N9</sup> E. Codorniu-Hernandez, K. W. Hall, A. D. Boese, D. Ziemianowicz, S. Carpendale und P. G. Kusalik, „Mechanism of O(<sup>3</sup>P) Formation from a Hydroxyl Radical Pair in Aqueous Solution“, *J. Chem. Theor. Comput.* 11, 4740 (2015).

<sup>N10</sup> A. M. Reilly, R. I. Cooper, C. S. Adjiman, S. Bhattacharya, A. D. Boese, J. G. Brandenburg, P. J. Bygrave, R. Bylsma, J. E. Campbell, R. Car, D. H. Case, R. Chadha, J. C. Cole, K. Cosburn, H. M. Cuppen, F. Curtis, G. M. Day, R. A. DiStasio Jr, A. Dzyabchenko, B. P. van Eijck, D. M. Elking, J. A. van den Ende, J. C. Facelli, M. B. Ferraro, L. Fusti-Molnar, C.-A. Gatsiou, T. S. Gee, R. de Gelder, L. M. Ghiringhelli, H. Goto, S. Grimme, R. Guo, D. W. M. Hofmann, J. Hoja, R. K. Hylton, L. Iuzzolino, W. Jankiewicz, D. T. de Jong, J. Kendrick, N. J. J. de Klerk, H.-Y. Ko, L. N. Kuleshova, X. Li, S. Lohani, F. J. J. Leusen, A. M. Lund, J. Lv, Y. Ma, N. Marom, A. E. Masunov, P. McCabe, D. P. McMahon, H. Meekes, M. P. Metz, A. J. Misquitta, S. Mohamed, B. Monserrat, R. J. Needs, M. A. Neumann, J. Nyman, S. Obata, H. Oberhofer, A. R. Oganov, A. M. Orendt, G. I. Pagola, C. C. Pantelides, C. J. Pickard, R. Podeszwa, L. S. Price, S. L. Price, A. Pulido, M. G. Read, K. Reuter, E. Schneider, C. Schober, G. P. Shields, P. Singh, I. J. Sugden, K. Szalewicz, C. R. Taylor, A. Tkatchenko, M. E. Tuckerman, F. Vacarro, M. Vasileiadis, A. Vazquez-Mayagoitia, L. Vogt, Y. Wang, R. E. Watson, G. A. de Wijs, J. Yang, Q. Zhu and C. R. Groom, „Report on the sixth blind Test of Organic Crystal Structure Prediction Methods“, *Acta Cryst.* B72, 439 (2016).

<sup>N11</sup> P. Puschnig, A. D. Boese, M. Willenbockel, M. Meyer, D. Lüftner, E. M. Reinisch, T. Ules, G. Koller, M. G. Ramsay and F. S. Tautz, „Energy Ordering of Molecular Orbitals“, *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 208 (2017).

<sup>N12</sup> M. Tüchler, S. Holler, E. Huber, A. Fischer, A. D. Boese, F. Belaj, and N. Mösch-Zanetti, „Synthesis and Characterization of a Thiopyridazinylmethane-Based Scorpionate Ligand: Formation of Zinc Complexes and Rearrangement Reaction“, *Organometallics* 36, 3790 (2017).

### 8.3 Weitere Veröffentlichungen

<sup>D0</sup> A. D. Boese, Master Thesis, "Van der Waals interactions in density functional theory", Rice University, 1998, <https://scholarship.rice.edu/handle/1911/17232> (abgerufen am 5.7.2016).

<sup>D1</sup> A. D. Boese, N. L. Doltsinis, N. C. Handy und M. Sprik, „New generalized gradient approximation functionals“, J. Chem. Phys. 112, 1670 (2000).

<sup>D2</sup> A. D. Boese und N. C. Handy, „A new parametrization of exchange-correlation generalized gradient approximation functionals“, J. Chem. Phys. 114, 5497 (2001).

<sup>D3</sup> A. D. Boese, J. M. L. Martin und N. C. Handy, „The role of the basis set: Assessing density functional theory“, J. Chem. Phys. 119, 3305 (2003).

<sup>D4</sup> C. Tuma, A. D. Boese und N. C. Handy, „Predicting the binding energies of H-bonded complexes: A comparative DFT study“, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 3939 (1999).

<sup>D5</sup> A. D. Boese und N. C. Handy, "New exchange-correlation density functionals: The role of the kinetic-energy density", J. Chem. Phys. 116, 9559 (2002).

### 8.4 Bibliographie

R. E. Christoffersen: Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics, Springer, New York, 1989.

I. N. Levine: Quantum Chemistry, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1991

W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople: Ab Initio Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York, 1986.

R. G. Parr, W. Yang: Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Science Publications, Oxford, 1989.

A. Szabo, N. Ostlund: Modern Quantum Chemistry, Dover Publications, New York, 1996.

B. O. Roos, P.-O. Widmark: European Summerschool in Quantum Chemistry, Lund University, Second Edition, 2000.

D. C. Clary, S. M. Colwell, H. F. Schaefer III: Molecular Quantum Mechanics, Selected Papers of N. C. Handy, Taylor&Francis, London, 2004.

Ph.D. Thesis: Y. Andersson: van-der-Waals Density Functionals, Göteborg, 1996.

Ph.D. Thesis: A. Heßelmann, Dissertation: Die Berechnung von intermolekularen Wechselwirkungen mit Dichtefunktional- und Brueckner-Coupled-Cluster Methoden, Düsseldorf, 2003.

Ph.D. Thesis: C. Samson: Highly Accurate Treatment of Dynamical Electron Correlation through R12 Methods and Extrapolation Techniques, Utrecht, 2004.

Ph.D. Thesis: M. Torheyden: Berechnung und Modellierung eines Intermolekularen Wechselwirkungspotentials für das Wasserdimer mit Hilfe symmetrieadaptierter Störungstheorie, Essen, 2005.

Ph.D. Thesis: H. Fliegl: Coupled-Cluster-R12-Methoden mit Auxiliarbasisfunktionen, Karlsruhe, 2007.

Ph.D. Thesis: A. Fiethen: Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen an biochemischen Modellsystemen mittels Symmetrie-Adaptierter Störungstheorie in Kombination mit Dichtefunktionaltheorie, Essen, 2009.

### 8.5 Literaturliste

<sup>1</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Royal Soc. London, Series A 123, 714 (1929).

<sup>2</sup> E. Schrödinger, Ann. Physik 79, 489 (1926).

<sup>3</sup> E. Schrödinger, Ann. Physik 80, 437 (1926).

<sup>4</sup> E. Schrödinger, Ann. Physik 81, 109 (1926).

<sup>5</sup> M. Born und J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 389, 457 (1927).

<sup>6</sup> M. Born und K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University, New York, 1956.

<sup>7</sup> M. Born und V. Fock, Zeitschrift für Physik 51,165 (1928).

<sup>8</sup> N. C. Handy, Molecular Quantum Mechanics, Taylor and Francis, New York, 2004.

<sup>9</sup> N. C. Handy, Y. Yamaguchi, und H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 84, 14481 (1986).

<sup>10</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Royal Soc. London, Series A 117, 610 (1928).

<sup>11</sup> W. Pauli, Zeitschrift für Physik 43, 601 (1927).

<sup>12</sup> L. L. Foldy und S. A. Wouthuysen, Phys. Rev. 78, 29 (1950).

- 
- <sup>13</sup> R. D. Cowan und D. C. Griffin, *J. Opt. Soc. Am.* 66, 1010 (1976).
- <sup>14</sup> R. L. Martin, *J. Phys. Chem.* 87, 750 (1996).
- <sup>15</sup> M. Douglas und N. M. Kroll, *Ann. Phys.* 82, 89 (1974).
- <sup>16</sup> B. A. Hess, *Phys. Rev. A* 33, 3742 (1986).
- <sup>17</sup> G. Jansen und B. A. Hess, *Phys. Rev. A* 39, 6016 (1989).
- <sup>18</sup> E. van Lenthe, E. J. Baerends und J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* 101, 9783 (1994).
- <sup>19</sup> G. L. Sewell, *Proc. Cam. Phil. Soc.* 45, 678 (1949).
- <sup>20</sup> W. Kutzelnigg, *Phys. Rev. A* 54, 1183 (1996).
- <sup>21</sup> M. Barysz und A. J. Sadlej, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 573, 181 (2001).
- <sup>22</sup> P. A. Christiansen, W. C. Ermler, K. S. Pitzer, *Ann. Rev. Phys.* 36, 407 (1985).
- <sup>23</sup> W. Pauli, *Zeitschrift für Physik* 31, 765 (1925).
- <sup>24</sup> S. F. Boys, *Proc. R. Soc. London* 543, A200 (1950).
- <sup>25</sup> F. Weigend und R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3297 (2005).
- <sup>26</sup> A. Schaefer, H. Horn und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 97, 2571 (1992).
- <sup>27</sup> T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 53, 2823 (1970).
- <sup>28</sup> A. Schaefer, C. Huber und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 100, 5829 (1994).
- <sup>29</sup> F. Weigend, F. Furche und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 119, 12753 (2003).
- <sup>30</sup> T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 90, 1007 (1989).
- <sup>31</sup> K. A. Peterson, D. E. Woon und T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 100, 7410 (1994).
- <sup>32</sup> A. Wilson, T. van Mourik und T. H. Dunning, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 388, 339 (1996).
- <sup>33</sup> F. Jensen, *J. Chem. Phys.* 115, 9113 (2001).
- <sup>34</sup> F. Jensen, *J. Chem. Phys.* 116, 7372 (2002).
- <sup>35</sup> C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951).
- <sup>36</sup> G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. London A*, 208, 328 (1951).
- <sup>37</sup> N. C. Handy, P. J. Knowles und K. Somasundram, *Theor. Chim. Acta* 68, 87 (1985).
- <sup>38</sup> F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 112, 9711 (2000).
- <sup>39</sup> S. Grimme, *J. Chem. Phys.* 118, 9095 (2003).
- <sup>40</sup> Y. Jung, R. C. Lochan, A. D. Dutoi, und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* 121, 9793 (2004).
- <sup>41</sup> E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 46, 3851 (1967).
- <sup>42</sup> G. Karlstrøm und A. Sadlej, *Theor. Chim. Acta* 61, 1 (1982).
- <sup>43</sup> S. F. Boys und F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19, 553 (1970).
- <sup>44</sup> M. Gutowski und G. Chalasiński, *J. Chem. Phys.* 98, 7, 5540 (1993).
- <sup>45</sup> S. K. Loushi, S.-Y. Liu und C.E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* 84, 2720 (1986).
- <sup>46</sup> J.P. Daudey, P. Claverie und J.P. Malrieu, *Int. J. Quant. Chem.* 8, 1 (1974).
- <sup>47</sup> C. Schwartz, *Phys. Rev.* 126, 1015 (1962).
- <sup>48</sup> C. Schwartz, *Meth. Comp. Phys.* 2, 241 (1963).
- <sup>49</sup> D. P. Carroll, H. J. Silverstone und R. M. Metzger, *J. Chem. Phys.* 71, 4142 (1979).
- <sup>50</sup> W. Kutzelnigg und J. D. Morgan III, *J. Chem. Phys.* 96, 4484 (1992).
- <sup>51</sup> R. N. Hill, *J. Chem. Phys.* 83, 1173 (1985).
- <sup>52</sup> A. Karton und J. M. L. Martin, *Theor. Chem. Acc.* 115, 330 (2006).
- <sup>53</sup> E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* 54, 347 (1929).
- <sup>54</sup> W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* 68, 445 (1985).
- <sup>55</sup> J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox und L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* 90, 5622 (1989).
- <sup>56</sup> L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 93, 2537 (1990).
- <sup>57</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 94, 7221 (1991).
- <sup>58</sup> L. A. Curtiss, J. E. Carpenter, K. Raghavachari und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 96, 9030 (1992).
- <sup>59</sup> M. Glukhovtsev, A. Pross, M. McGrath und L. Radom, *J. Chem. Phys.* 103, 1878 (1995).
- <sup>60</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, B. J. Smith und L. Radom, *J. Chem. Phys.* 104, 5148 (1996).
- <sup>61</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 98, 1293 (1993).
- <sup>62</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 109, 7764 (1998).
- <sup>63</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 110, 4703 (1999).
- <sup>64</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari und J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 313, 600 (1999).
- <sup>65</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern und J. A. Pople, *J. of Chem. Phys.* 112, 7374 (2000).
- <sup>66</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern und J. A. Pople, *J. of Chem. Phys.* 106, 1063 (1997).

- 
- <sup>67</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari und J. A. Pople, J. Chem. Phys. 109, 42 (1998).
- <sup>68</sup> A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern und K. Raghavachari, J. Chem. Phys. 110 7650 (1999).
- <sup>69</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, und J. A. Pople, J. Chem. Phys. 114, 108. (2001).
- <sup>70</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, und K. Raghavachari, J. Chem. Phys. 126, 084108 (2007).
- <sup>71</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, und K. Raghavachari, J. Chem. Phys. 127, 124105 (2007).
- <sup>72</sup> G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley und J. Mantzaris, J. Chem. Phys. 89, (1988).
- <sup>73</sup> G. A. Petersson, T. G. Tensfeldt und J. A. Montgomery Jr., J. Chem. Phys. 94, 6091 (1991).
- <sup>74</sup> G. A. Petersson und M. A. Al-Laham, J. Chem. Phys. 94, 6081 (1991).
- <sup>75</sup> J. W. Ochterski, G. A. Petersson und J. A. Montgomery Jr., J. Chem. Phys. 104, 2598 (1996).
- <sup>76</sup> J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski und G. A. Petersson, J. Chem. Phys., 110 (1999) 2822.
- <sup>77</sup> J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski und G. A. Petersson, J. Chem. Phys., 112 (2000) 6532.
- <sup>78</sup> J. W. Ochterski, G. A. Petersson, and J. A. Montgomery Jr., J. Chem. Phys., 104, 2598 (1996).
- <sup>79</sup> M. R. Nyden und G. A. Petersson, J. Chem. Phys. 75, 1843 (1981).
- <sup>80</sup> J. Pipek und P. G. Mezey, J. Chem. Phys. 90, 4916 (1989).
- <sup>81</sup> J. A. Montgomery Jr., J. W. Ochterski und G. A. Petersson, J. Chem. Phys. 101, 5900 (1994).
- <sup>82</sup> N. J. Deyonker, T. R. Cundari und A. K. Wilson J. Chem. Phys. 124, 114104 (2006).
- <sup>83</sup> N. J. DeYonker, B. R. Wilson; A. W. Pierpont; T. R. Cundari und A. K. Wilson, Mol. Phys. 107, 1107 (2009).
- <sup>84</sup> J. M. L. Martin und G. De Oliveira, J. Chem. Phys. 111, 1843 (1999 ).
- <sup>85</sup> S. Parthiban und J. M. L. Martin, J. Chem. Phys. 114, 6014 (2001).
- <sup>86</sup> A. Karton und J. M. L. Martin, J. Chem. Phys. 136, 124114 (2012).
- <sup>87</sup> L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).
- <sup>88</sup> E. Fermi, Rend. Accad. Lincei 6, 602 (1927).
- <sup>89</sup> E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- <sup>90</sup> E. Fermi, Rend. Accad. Lincei 7, 342 (1928).
- <sup>91</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- <sup>92</sup> P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376 (1930).
- <sup>93</sup> U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- <sup>94</sup> M. Gell-Mann and K.A. Brueckner, Phys. Rev. 106, 364 (1957).
- <sup>95</sup> W.J. Carr, Jr. and A.A. Maradudin, Phys. Rev. A 133, 371 (1964).
- <sup>96</sup> W.J. Carr, Jr., Phys. Rev. 122, 1437 (1961).
- <sup>97</sup> P. Nozieres and D. Pines, *The Theory of Quantum Liquids I*, New York, Plenum, 1966.
- <sup>98</sup> D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- <sup>99</sup> S.J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- <sup>100</sup> J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- <sup>101</sup> M. Filatov, and W. Thiel, Int. J. Quant. Chem. 62, 603 (1997).
- <sup>102</sup> C. F. von Weizsäcker, Z. Physik 96, 431 (1935).
- <sup>103</sup> D.R. Murphy, and W.-P. Yang, J. Chem. Phys. 72, 429 (1980).
- <sup>104</sup> G. K-L Chan, A.J. Cohen and N.C. Handy, J. Chem. Phys. 114, 631 (2001).
- <sup>105</sup> W. Kohn, and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- <sup>106</sup> A. Görling and M. Levy, Phys. Rev. A 50, 196 (1994).
- <sup>107</sup> M. Städele, M. Moukara, J.A. Majewski, P. Vogl, and A. Görling, Phys. Rev. B 59, 10031 (1999).
- <sup>108</sup> A. Görling, Phys. Rev. Lett. 83, 5459 (1999).
- <sup>109</sup> R.O. Jones and O. Gunnarson, Phys. Rev. Lett. 55, 107 (1985).
- <sup>110</sup> J.D. Talman and W.F. Shadwick, Phys. Rev. A 14, 36 (1976).
- <sup>111</sup> G. Kemister and S. Nordholm, J. Chem. Phys. 83, 5163 (1985).
- <sup>112</sup> S. Baroni and E. Turcel, J. Chem. Phys. 79, 6140 (1983).
- <sup>113</sup> E. Clementi and S.J. Chakravorty, J. Chem. Phys. 93, 2591 (1990).
- <sup>114</sup> N. C. Handy und A. J. Cohen, Mol. Phys. 99, 403 (2001).
- <sup>115</sup> J. P. Perdew und A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- <sup>116</sup> P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen und W. Yang, J. Chem. Phys. 124, 091102 (2006).
- <sup>117</sup> P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen und W. Yang, J. Chem. Phys. 125, 201102 (2006).
- <sup>118</sup> I. Frank, J. Hutter, D. Marx und M. Parinello, J. Chem. Phys. 108, 4060 (1998).
- <sup>119</sup> S. Grimm, C. Nonnenberg und I. Frank, J. Chem. Phys. 119, 115164 (2003).

- 
- <sup>120</sup> J. Friedrichs, K. Damianos und I. Frank, Chem. Phys. 347, 17 (2008).
- <sup>121</sup> M. Schulte und I. Frank, Chem. Phys. 373, 283 (2010).
- <sup>122</sup> F. Herman, I.B. Ortenburger, and J.P. van Dyke, Int. J Quant. Chem. Symposium 3, 827 (1970).
- <sup>123</sup> B.Y. Tong and L. J. Sham, Phys. Rev. 144, 1 (1966).
- <sup>124</sup> S.H. Vosko and L. Wilk, J. Phys. B 16, 3687 (1983).
- <sup>125</sup> H. Stoll, C.M.E. Pavlidou, and H. Preuss, Theor. Chim. Acta, 49, 143 (1978).
- <sup>126</sup> H. Stoll, E. Golka and H. Preuss, Theor. Chim. Acta, 55,29 (1980).
- <sup>127</sup> D.C. Langreth, and M.J. Mehl, Phys. Rev. B 136, 1809 (1983).
- <sup>128</sup> A.D. Becke, Int. J. Quant. Chem. 23, 1915 (1983).
- <sup>129</sup> R.M. Koehl, G.K. Odom, and G.E. Scuseria, Mol. Phys. 87, 835 (1996).
- <sup>130</sup> N.H. March, Phys. Rev. A 36, 5077 (1987).
- <sup>131</sup> P.S. Svedsen and U. von Barth, Phys. Rev. B 54, 17402 (1996).
- <sup>132</sup> M. Brack, B.K. Jennings, and Y.H. Chu, Phys. Lett. B65, 1 (1976).
- <sup>133</sup> B. Grammaticos and A. Voros, Ann. Phys. 123, 359 (1979).
- <sup>134</sup> C.-O. Almbladh and U. von Barth, Phys. Rev. B 31, 3231 (1985).
- <sup>135</sup> A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- <sup>136</sup> J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- <sup>137</sup> A. Zupan, J.P. Perdew, K. Burke, and M. Causa, Int. J. Quant. Chem. 61, 835 (1997).
- <sup>138</sup> Y. Zhang und W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80, 890 (1998).
- <sup>139</sup> B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, Phys. Rev. B 59, 7413 (1999).
- <sup>140</sup> C. Lee, W. Yang, and R. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- <sup>141</sup> R. Colle and O. Salvetti, Theor. Chim. Acta 37, 329 (1975).
- <sup>142</sup> R. Colle and O. Salvetti, J. Chem. Phys. 79, 1404 (1983).
- <sup>143</sup> L. Cohen and C. Lee, Int. J. Quant. Chem. Symp. 19, 535 (1986).
- <sup>144</sup> A.D. Becke, J. Chem. Phys. 88, 1053 (1988).
- <sup>145</sup> D.C. Langreth and J.P. Perdew, Phys. Rev. B 21, 5469 (1980).
- <sup>146</sup> J.P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986).
- <sup>147</sup> J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- <sup>148</sup> Y. Wang and J.P. Perdew, Phys. Rev. B 43, 8911 (1991).
- <sup>149</sup> Y. Wang and J.P. Perdew, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- <sup>150</sup> D. J. Tozer und N. C. Handy, J. Chem. Phys. 108, 2545 (1998).
- <sup>151</sup> D. J. Tozer und N. C. Handy, J. Chem. Phys. 102, 3162 (1998).
- <sup>152</sup> D. J. Tozer und N. C. Handy, Mol. Phys. 94, 707 (1998).
- <sup>153</sup> C. D. Hu und D. C. Langreth, Phys. Rev. B 33, 943 (1986).
- <sup>154</sup> A.D. Becke, J. Chem. Phys. 84, 4524 (1986).
- <sup>155</sup> A.D. Becke, J. Chem. Phys. 107, 8554 (1997).
- <sup>156</sup> F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer and N.C. Handy, J. Chem. Phys. 109, 6264 (1998).
- <sup>157</sup> R. Neumann, R.H. Nobes, and N.C. Handy, Mol. Phys. 87,1 (1996).
- <sup>158</sup> A.D. Becke und M.R. Roussel, Phys. Rev. A 39 3761 (1989).
- <sup>159</sup> A. D. Becke und E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 123, 154101 (2005).
- <sup>160</sup> A. Hesselmann und F. R. Manby, J. Chem. Phys. 123, 164116 (2005).
- <sup>161</sup> H. Bahmann und M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 128, 234104 (2008).
- <sup>162</sup> P. Gori-Giorgi, J. G. Angyan und A. Savin, Can. J. Chem. 87, 1444 (2009).
- <sup>163</sup> E. Rasanen, S. Pittalis und C. R. Proetto, J. Chem. Phys. 132, 044112 (2010).
- <sup>164</sup> H. Takahashi, R. Kishi und M. Nakano, J. Chem. Theor. Comp. 6, 647 (2010).
- <sup>165</sup> M. J. T. Oliveira, E. Rasanen, P. Pittalis und M. A. L. Marques, J. Chem. Theor. Comp. 12, 3664 (2010).
- <sup>166</sup> R. Neumann und N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 246, 381 (1995).
- <sup>167</sup> A.D. Becke, J. Chem. Phys. 104, 1040 (1996).
- <sup>168</sup> T. van Voorhis and G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 109, 400 (1998).
- <sup>169</sup> T. van Voorhis and G.E. Scuseria, Mol. Phys. 92, 601 (1997).
- <sup>170</sup> J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82, 2544 (1999) .
- <sup>171</sup> J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov und G.E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. 91, 146401 (2003).
- <sup>172</sup> A.D. Becke, J. Chem. Phys. 112, 4020 (2000).

- 
- <sup>173</sup> J. Harris and R.O. Jones, *J. Phys.* F 4, 1170 (1974).
- <sup>174</sup> O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- <sup>175</sup> D.C. Langreth and J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 15, 2884 (1977).
- <sup>176</sup> J. Harris, *Phys. Rev. A* 29, 1648 (1984).
- <sup>177</sup> M. Levy and J.P. Perdew, in *Density Functional Methods in Physics*, p. 11, R.M. Dreizler and J. da Providencia, New York, Plenum, 1985.
- <sup>178</sup> E.H. Lieb, *Int. J. Quant. Chem.* 24, 243 (1982).
- <sup>179</sup> K.F. Freed and M. Levy, *J. Chem. Phys.* 77, 396 (1982).
- <sup>180</sup> H. Englisch and R. Englisch, *Physica* 121A, 253 (1983).
- <sup>181</sup> A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 1372 (1993).
- <sup>182</sup> A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
- <sup>183</sup> P.J. Stephens, F. Devlin, C.F. Chabalowski and M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98, 11623 (1994).
- <sup>184</sup> P.M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, and M.J. Frisch, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 26, 319 (1992).
- <sup>185</sup> C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110, 6158 (1999).
- <sup>186</sup> A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 109, 2092 (1998).
- <sup>187</sup> T. Yanai, D.P. Tew, and N.C. Handy, *Chem. Phys Lett.* 393, 51 (2004).
- <sup>188</sup> J. Heyd, and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 120, 7274 (2004).
- <sup>189</sup> J. Heyd, and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 121, 1187 (2004).
- <sup>190</sup> J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, and R.L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123, 174101 (2005).
- <sup>191</sup> O.A. Vydrov, and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 125, 234109 (2006).
- <sup>192</sup> P. J. Wilson, R.D. Amos, and N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 312, 475 (1999).
- <sup>193</sup> B.J. Lynch, P.L. Fast, M. Harris, and D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 105, 895 (2000).
- <sup>194</sup> John P. Perdew und Karla Schmidt, in *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*, Herausgeber V.E. Van Doren, C. Van Alsenoy und P. Geerlings, AIP Conference Proceedings, Vol. 577 (American Institute of Physics, Seite 1-20, 2001).
- <sup>195</sup> J. Jamarillo, G.E. Scuseria und M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 118, 1068 (2003).
- <sup>196</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 119, 2972 (2003).
- <sup>197</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 122, 064101 (2005).
- <sup>198</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 123, 111101 (2005).
- <sup>199</sup> A. V. Arbuznikov, M. Kaupp und H. Bahmann, *J. Chem. Phys.* 124, 204102 (2006).
- <sup>200</sup> H. Bahmann, A. Rodenberg, A. V. Arbuznikov und M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* 126, 011103 (2007).
- <sup>201</sup> B. G. Janesko und G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 127, 164117 (2007).
- <sup>202</sup> A.V. Arbuznikov, und M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* 127, 194102 (2007).
- <sup>203</sup> Q. Wu und Y. Wang, *J. Chem. Phys.* 116, 515 (2002).
- <sup>204</sup> U. Zimmerli, M. Parrinello, und P. Koumoutsakos, *J. Chem. Phys.* 120, 2693 (2004).
- <sup>205</sup> S. Grimme, *J. Comp. Chem.* 25, 1463 (2004).
- <sup>206</sup> F. Ortman, F. Bechstedt, and W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B* 73, 205101 (2006).
- <sup>207</sup> S. Grimme, *J. Comp. Chem.* 25, 1787 (2006).
- <sup>208</sup> B. Civalleri, C. Zicovich-Wilson, L. Valenzano und P. Ugliengo, *CrystEngComm*, 10, 405 (2008).
- <sup>209</sup> S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg *J. Chem. Phys.* 132, 154104 (2010).
- <sup>210</sup> O.V. Gritsenko, R. van Leeuwen, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 101, 8955 (1994).
- <sup>211</sup> R. van Leeuwen, E.J. Baerends, *Phys. Rev. A* 49, 2421 (1994).
- <sup>212</sup> R. van Leeuwen, O.V. Gritsenko, E.J. Baerends, *Z. Phys. D* 33, 229 (1995).
- <sup>213</sup> O.V. Gritsenko, E.J. Baerends, *Phys. Rev. A* 54, 1957 (1996).
- <sup>214</sup> M.M. Morrell, R.G. Parr, and M. Levy, *J. Chem. Phys.* 62, 549 (1975).
- <sup>215</sup> N.C. Handy and D.J. Tozer, *J. Comp. Chem.* 20, 106 (1999).
- <sup>216</sup> D. J. Tozer and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* 109, 10180 (1998).
- <sup>217</sup> Q. Zhao, R.C. Morrison, und R.G. Parr, *Phys. Rev. A* 50, 2138 (1994).
- <sup>218</sup> G. Menconi, P.J. Wilson, D.J. Tozer, *J. Chem. Phys.* 114, 3958 (2001).
- <sup>219</sup> P. M. Morse, *Phys. Rev.* 34, 57 (1929).
- <sup>220</sup> Q. Wu und W. Yang, *J. Chem. Phys.* 116, 515 (2002).
- <sup>221</sup> B. Jeziorski und W. Kolos, *Int. J. Quant. Chem.* 12, 91 (1977).
- <sup>222</sup> B. Jeziorski, K. Szalewicz und G. Chalasinski, *Int. J. Quant. Chem.* 14, 271 (1978).
- <sup>223</sup> B. Jeziorski und W. Kolos, *Mol. Interact.* 3, 1 (1982).



- 
- <sup>224</sup> B. Jeziorski, G. Chalasinski und M. Szczesniak, *Int. J. Quant. Chem.* 14, 271 (1978).
- <sup>225</sup> S. C. Wang, *Phys. Z.* 28, 663 (1927).
- <sup>226</sup> R. Eisenshitz und F. London, *Z. Phys.* 60, 491 (1930).
- <sup>227</sup> F. London, *Z. Phys.* 63, 245 (1930).
- <sup>228</sup> F. London, *Z. Phys. Chem. B.* 11, 222 (1930).
- <sup>229</sup> W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* 73, 343 (1980).
- <sup>230</sup> J. D. Morgan III und B. Simon, *Int. J. Quant. Chem.* 17, 1143 (1980).
- <sup>231</sup> W. H. Adams, *Int. J. Quant. Chem.* S24, 531 (1990).
- <sup>232</sup> R. Ahlrichs, *T. Chem. Acc.* 41, 7 (1976).
- <sup>233</sup> T. G. A. Heijmen, R. Moszynski, P. E. S. Wormer und A. van der Arvoid, *Mol. Phys.* 89, 81 (1996).
- <sup>234</sup> B. Jeziorski, R. Moszynski und K. Szalewicz, *Chem. Rev.* 94, 1887 (1994).
- <sup>235</sup> H. L. Williams und C. F. Chabalowski, *J. Phys. Chem. A* 105, 646 (2001).
- <sup>236</sup> G. Jansen und A. Heßelmann, *J. Phys. Chem. A* 105, 11156 (2001).
- <sup>237</sup> A. J. Misquitta und K. Szalewicz, *Chem. Phys. Lett.* 357, 301 (2002).
- <sup>238</sup> A. J. Misquitta, B. Jeziorski und K. Szalewicz, *Phys. Rev. Lett.* 91, 033201 (2003).
- <sup>239</sup> A. Heßelmann, G. Jansen und M. Schütz, *J. Chem. Phys.* 122, 014103 (2005).
- <sup>240</sup> J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* 259, 669 (1996).
- <sup>241</sup> A. Halkier, T. Helgaker, P. Jorgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen und A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* 286, 243 (1998).
- <sup>242</sup> M. Kállay und P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* 113, 1359 (2000).
- <sup>243</sup> M. Kállay und P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* 115, 2945 (2001).
- <sup>244</sup> M. Kállay, P. G. Szalay und P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* 117, 980 (2002).
- <sup>245</sup> J. D. Watts, J. Gauss und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 98, 8718 (1993).
- <sup>246</sup> K. L. Bak, P. Jorgensen, J. Olsen, T. Helgaker und J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* 317, 116 (2000).
- <sup>247</sup> P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist und B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* 77, 291 (1990).
- <sup>248</sup> P.-O. Widmark, B. J. Persson und B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* 79, 419 (1991).
- <sup>249</sup> R. J. Gdanitz und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 143, 413 (1988).
- <sup>250</sup> W. Klopper, *Mol. Phys.* 99, 481 (2001).
- <sup>251</sup> J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 108, 2791 (1998).
- <sup>252</sup> L. Radom in *Modern Quantum Chemistry*, Editor: H. F. Schaefer III, Plenum, New York, Vol. 4, 1977.
- <sup>253</sup> G. de Oliveira, J. M. L. Martin, F. De Proft und P. Geerlings, *Phys. Rev. A* 60, 1034 (1999).
- <sup>254</sup> A. G. Csazar, M. L. Leininger und A. Burcat, *J. Phys. Chem. A* 107, 2061 (2003).
- <sup>255</sup> A. G. Csazar, M. L. Leininger und V. Szalay, *J. Chem. Phys.* 118, 10631 (2003).
- <sup>256</sup> A. G. Csazar, P. G. Szalay und M. L. Leininger, *Mol. Phys.* 100, 3879 (2002).
- <sup>257</sup> B. Ruscic, A. F. Wagner, L. B. Harding, R. L. Asher, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, Y. Song, X. Qian, C.-Y. Ng, J. Liu, W. Chen und D. W. Schwenke, *J. Phys. Chem. A* 106, 2727 (2002).
- <sup>258</sup> M. Kallay, J. Gauss und P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* 119, 2991 (2003).
- <sup>259</sup> A. Karton, E. Rabinovich, J. M. L. Martin und B. Ruscic, *J. Chem. Phys.* 125, 144108 (2006).
- <sup>260</sup> Y. J. Bomble, J. F. Stanton, M. Kallay und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* 123, 054101 (2005).
- <sup>261</sup> M. Kallay und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* 123, 214105 (2005).
- <sup>262</sup> B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, G. von Laszewski, S. Bittner, S. G. Nijsure, K. A. Amin, M. Minkoff und A. F. Wagner, *J. Phys. Chem. A* 108, 9979 (2004).
- <sup>263</sup> B. Ruscic, R. E. Pinzon, G. von Laszewski, D. Kodeboyina, A. Burcat, D. Leahy, D. Montoya und A. F. Wagner, *J. Phys. Conf. Ser.* 16, 561 (2005).
- <sup>264</sup> B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, N. K. Srinivasan, M.-C. Su, J. W. Sutherland und J. V. Michael, *J. Phys. Chem. A* 110, 6592 (2006).
- <sup>265</sup> M. Havenith, R. C. Cohen, K. L. Busarow, D. H. Gwo, Y. T. Lee und R. Saykally, *J. Chem. Phys.* 94, 4776 (1991).
- <sup>266</sup> M. Havenith, H. Linnartz, E. Zwart, A. Kips, J. J. ter Meulen und W. L. Meerts, *Chem. Phys. Lett.* 193, 261 (1992).
- <sup>267</sup> J. G. Loeser, A. Schmuttenmaer, R. C. Cohen, M. J. Elrod, D. W. Steyert, R. J. Saykally, R. E. Bumgarner und G. A. Blake, *J. Chem. Phys.* 97, 4727 (1992).
- <sup>268</sup> R. J. Saykally und G. A. Blake, *Science* 259, 1570 (1993).
- <sup>269</sup> H. Linnartz, A. Kips, W. L. Meerts und M. Havenith, *J. Chem. Phys.* 99, 2449 (1993).
- <sup>270</sup> N. Heineking, W. Stahl, E. H. T. Olthof, P. E. S. Wormer und M. Havenith, *J. Chem. Phys.* 102, 8693 (1995).

- 
- <sup>271</sup> H. Linnartz, W. L. Meerts und M. Havenith, *Chem. Phys.* 193, 327 (1995).
- <sup>272</sup> Z. Latajka und S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* 81, 407 (1984).
- <sup>273</sup> M. J. Frisch, J. E. Del Bene, J. S. Binkley und H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 84, 2279 (1986).
- <sup>274</sup> S. Liu, C. E. Dykstra, K. Kolenbrander und J. M. Lisy, *J. Chem. Phys.* 85, 2077 (1984).
- <sup>275</sup> K. Hirao, T. Fujikawa, H. Konishi und S. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.* 104, 184 (1984).
- <sup>276</sup> K. P. Sagarik, R. Ahlrichs und S. Brode, *Mol. Phys.* 57, 1247 (1986).
- <sup>277</sup> Z. Latajka und S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* 84, 341 (1986).
- <sup>278</sup> E. H. T. Olthof, A. van der Arvoid, P. E. S. Wormer, J. G. Loeser und R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* 101, 8443 (1994).
- <sup>279</sup> C. Leforestier, F. Gatti, R. S. Fellers und R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* 117, 8710 (2002).
- <sup>280</sup> J. Stalring, M. Schütz, R. Lindh, G. Karlström und P.-O. Widmark, *Mol. Phys.* 100, 3389 (2002).
- <sup>281</sup> J. S. Lee und S. Y. Park, *J. Chem. Phys.* 12, 230 (2000).
- <sup>282</sup> R. Peverati und D. G. Truhlar, *J. Chem. Theor. Comp* 8, 2310 (2012).
- <sup>283</sup> R. Peverati, Y. Zhao und D. G. Truhlar *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 1991 (2011).
- <sup>284</sup> R. Peverati und D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 2810 (2011).
- <sup>285</sup> R. Peverati und D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 117 (2012).
- <sup>286</sup> S. Tsuzuki und H. P. Luthi, *J. Chem. Phys.* 114, 3949 (2001).
- <sup>287</sup> P. J. Wilson, T. J. Bradley, und D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.*, 115 9233 (2001).
- <sup>288</sup> B. J. Lynch und D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 105, 2936 (2001).
- <sup>289</sup> J. Kang und C. B. Musgrave, *J. Chem. Phys.* 115, 11040 (2001).
- <sup>290</sup> V. Guner, K. S. Khoun, A. G. Leach, P. S. Lee, M. D. Bartberger und K. N. Houk, *J. Phys. Chem. A* 107, 11445 (2003).
- <sup>291</sup> A. Heßelmann und G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* 357, 464 (2002).
- <sup>292</sup> T. Koga, Y. Kasai und A. J. Thakkar, *Int. J. Quant. Chem.* 46, 689 (1993).
- <sup>293</sup> G. G. Maisuadze, D. L. Thompson, A. F. Wagner und M. Minkoff, *J. Chem. Phys.* 119, 10002 (2003).
- <sup>294</sup> A. Kawano, Y. Guo, D. L. Thompson, A. F. Wagner und M. Minkoff, *J. Chem. Phys.* 120, 6414 (2004).
- <sup>295</sup> A. Kawano, I. Y. Tokmakov, D. L. Thompson, A. F. Wagner und M. Minkoff, *J. Chem. Phys.* 124, 054105 (2006).
- <sup>296</sup> Y. Guo, I. Tokmakov, D. L. Thompson, A. F. Wagner und M. Minkoff, *J. Chem. Phys.* 127, 214106 (2007).
- <sup>297</sup> R. Dawes, D. L. Thompson, A. F. Wagner und M. Minkoff, *J. Chem. Phys.* 128, 084107 (2008).
- <sup>298</sup> R. Dawes, A. Passalacqua, A. F. Wagner, T. D. Sewell, M. Minkoff und D. L. Thompson, *J. Chem. Phys.* 130, 144107 (2009).
- <sup>299</sup> S. Goyal, D. L. Schutt und G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* 69, 933 (1992).
- <sup>300</sup> S. Goyal, D. L. Schutt und G. Scoles, *Acc. Chem. Res.* 26, 123 (1993).
- <sup>301</sup> C. Callegari, K. K. Lehmann, R. Schmied und G. Scoles, *J. Chem. Phys.* 115, 10090 (2001).
- <sup>302</sup> J. P. Toennies, A. F. Vilesov und K. B. Whaley, *Phys. Today* 54, 31 (2001).
- <sup>303</sup> J. P. Toennies und A. F. Vilesov, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2622 (2004).
- <sup>304</sup> A. Gutberlet, G. Schwaab, O. Birer, M. Masia, A. Kaczmarek, H. Forbert, M. Havenith und D. Marx, *Science*, 324, 1545 (2009).
- <sup>305</sup> R. A. Aziz, V. P. S. Nain, J. S. Carley, W. L. Taylor und G. T. G. T. McConville, *J. Chem. Phys.* 70, 4062 (1979).
- <sup>306</sup> J. Boronat und J. Casulleras, *Phys. Rev. B: Cond. Mat.* 49, 8920 (1994).
- <sup>307</sup> A. Tekin und G. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 1680 (2007).
- <sup>308</sup> C. W. Murray, N. C. Handy und G. J. Laming, *Mol. Phys.* 78, 997 (1993).
- <sup>309</sup> V. I. Lebedev und Zh. Vychisl, *Mat. Mat. Fiz.* 15, 48 (1975).
- <sup>310</sup> V. I. Lebedev und Zh. Vychisl, *Mat. Mat. Fiz.* 16, 293 (1976).
- <sup>311</sup> V. I. Lebedev, *Sibirsk. Mat. Zh.* 18, 132 (1977).
- <sup>312</sup> V. I. Lebedev und A. L. Skorokhodov, *Russ. Acad. Sci. Dokl. Math.* 45, 587 (1992).
- <sup>313</sup> A. Heßelmann und T. Korona, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 732 (2011).
- <sup>314</sup> L. Walewski, H. Forbert, und D. Marx, *J. Chem. Phys.* 140, 144305 (2014).
- <sup>315</sup> D. A. Bardwell, C. S. Adjiman, Y. A. Arnautova, E. Bartashevich, S. X. M. Boerrigter, D. E. Braun, A. J. Cruz-Cabeza, G. M. Day, R. G. Della Valle, G. R. Desiraju, B. P. van Eijck, J. C. Facelli, M. B. Ferraro, D. Grillo, M. Habgood, D. W. M. Hofmann, F. Hofmann, K. V. J. Jose, P. G. Karamertzanis, A. V. Kazantsev, J. Kendrick, L. N. Kuleshova, F. J. J. Leusen, A. V. Maleev, A. J. Misquitta, S. Mohamed, R. J. Needs, M. A. Neumann, D. Nikylov, A.

- 
- M. Orendt, R. Pal, C. C. Pantelides, C. J. Pickard, L. S. Price, S. L. Price, H. A. Scheraga, J. van de Streek, T. S. Thakur, S. Tiwari, E. Venuti und I. K. Zhitkov, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, B67, 535 (2011).
- <sup>316</sup> G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* 34, 2311 (1995).
- <sup>317</sup> L. A. Montero, A. M. Esteva, J. Molina, A. Zapardiel, L. Hernández, H. Márquez und Aund A. Acosta, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12023 (1998).
- <sup>318</sup> E. Codorniu-Hernández, A. Mesa-Ibirico, R. Hernández-Santiesteban, L. A. Montero-Cabrera, F. Martínez-Luzardo und W. D. Stohrer, *J. Mol. Struct (THEOCHEM)*, 715, 227 (2005).
- <sup>319</sup> E. Codorniu-Hernández, A. Mesa-Ibirico, R. Hernández-Santiesteban, L. A. Montero-Cabrera, F. Martínez-Luzardo, J. L. Santana-Romero, T. Bormann und W. D. Stohrer, *Int. J. Quantum Chem*, 103, 82 (2005).
- <sup>320</sup> E. Sánchez-García, L. A. Montero und W. Sander, *J. Phys. Chem. A*, 110, 12613 (2006).
- <sup>321</sup> E. Sánchez-García, M. Studentkowski, L. A. Montero und W. Sander, *ChemPhysChem* 6, 618 (2005).
- <sup>322</sup> E. Sánchez-García, L. George, L. A. Montero und W. Sander, *J. Phys. Chem. A* 108, 11846 (2004).
- <sup>323</sup> A. Saha und K. Raghavachari, *J. Chem. Theory Comput.* 10, 58 (2014).
- <sup>324</sup> D. M. Bates, J. R. Smith und G. S. Tschumper, *J. Chem. Theory Comput.*, 7, 2753 (2011).
- <sup>325</sup> H. Stoll, *Phys. Rev. B* 46, 6700 (1992).
- <sup>326</sup> B. Paulus, *Phys. Rep.* 428, 1 (2006).
- <sup>327</sup> K. Doll und H. Stoll, *Phys. Rev. B* 56, 10121 (1997).
- <sup>328</sup> A. Hermann und P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* 131, 244508 (2009).
- <sup>329</sup> K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde und H. Stoll, *Phys. Rev. B* 60, 7905 (1999).
- <sup>330</sup> A. Hermann und P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. Lett.* 101, 183005 (2008).
- <sup>331</sup> S.J. Binnie, S.J. Nolan, N. D. Drummond, D. Alfe, N. L. Allen, F. R. Manby, und M.J. Gillan, *Phys. Rev. B* 82, 165431 (2010).
- <sup>332</sup> S. J. Nolan, P. J. Bygrave, N.L. Allen, und F. R. Manby, *J. Phys. Cond. Mat.* 22, 074201 (2010).
- <sup>333</sup> J. Friedrich, E. Perlt, M. Roatsch, C. Spickermann, und B. Kirchner, *J. Chem. Theor. Comp.* 7, 843 (2011).
- <sup>334</sup> C. Pisani, L. Maschio, S. Casassa, M. Halo, M. Schütz, und D. Usvyat, *J. Comp. Chem.* 29, 2113 (2008).
- <sup>335</sup> G. J. H. van Nes, A. Vos, *Acta Crystallogr. B* 34, 1947 (1978).
- <sup>336</sup> J. P. Amoureux, F. Foulon, M. Muller, M. Bee, *Acta Crystallogr. B* 42, 78 (1986).
- <sup>337</sup> R. Boese, H.-C. Weiss, und D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed.* 7, 38 (1999).
- <sup>338</sup> V. R. Thalladi, R. Boese, und H.-C. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* 30, 918 (2000).
- <sup>339</sup> S. Grimme, S. Ehrlich und L. Goerigk, *J. Comp. Chem.* 32, 1456 (2011).
- <sup>340</sup> P. Jurecka, J. Sponer, J. Cerny und P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 1985 (2006).
- <sup>341</sup> T. Takatani, E. G. Hohenstein, M. Malagoli, M. S. Marshall und D. C. Sherrill, *J. Chem. Phys.* 132, 144104 (2010).
- <sup>342</sup> O. Marchetti und H.-J. Werner, *J. Phys. Chem. A* 113, 11580 (2009).
- <sup>343</sup> <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/downloads/DFT-D3/functionals.html>.
- <sup>344</sup> D. Reha, H. Valdes, J. Vondrasek, P. Hobza, A. Abu-Riziq, B. Crews, M. S. de Vries, *Chem. Europ. J.* 11, 6803 (2005).
- <sup>345</sup> L. Goerigk und S. Grimme, *J. Chem. Theor. Comp.* 6, 107 (2010).
- <sup>346</sup> P. Jurecka und P. Hobza, *Chem. Phys. Lett.* 365, 89 (2002).
- <sup>347</sup> P. Jurecka und P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 15608 (2003).
- <sup>348</sup> Y. Zhao und D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 109, 6624 (2005).
- <sup>349</sup> S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* 124, 114304 (2006).
- <sup>350</sup> J. Rezac, K. Riley und P. Hobza, *J. Chem. Theor. Comput.* 7, 3466 (2011).
- <sup>351</sup> P. Cabral do Couto, R. C. Guedes, J. A. Martinho-Simoes und B. J. Costa Carbra, *J. Chem. Phys.* 119, 7344 (2003).
- <sup>352</sup> P. Vassilev, M.-J. Louwerse und E.-J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.* 398, 212 (2004).
- <sup>353</sup> P. Vassilev, M.-J. Louwerse und E.-J. Baerends, *J. Phys. Chem. B* 109, 23605 (2005).
- <sup>354</sup> J.-M. Khalack und A.-P. Lyubartsev, *J. Phys. Chem. A* 102, 378 (2005).
- <sup>355</sup> J. VandeVondele und M. Sprik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 1363 (2005).
- <sup>356</sup> D. M. Chipman, *J. Phys. Chem. A* 112, 13372 (2008).
- <sup>357</sup> D. M. Chipman, *J. Phys. Chem. A* 115, 1161 (2011).
- <sup>358</sup> E. Codorniu-Hernandez und P. G. Kusalik, *J. Chem. Theor. Comp.* 7, 3725 (2011).
- <sup>359</sup> E. Codorniu-Hernandez und P. G. Kusalik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 11639 (2012).
- <sup>360</sup> E. Codorniu-Hernandez und P. G. Kusalik, *J. Am. Chem. Soc.* 34, 532 (2012).

- 
- <sup>361</sup> M. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* 115, 14620 (2011).
- <sup>362</sup> N. J. Wright und R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* 112, 2598 (2000).
- <sup>363</sup> N. J. Wright, R. B. Gerber und D. J. Tozer, *Chem. Phys. Lett.* 324, 206 (2000).
- <sup>364</sup> G. M. Chaban und R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* 115, 1340 (2001).
- <sup>365</sup> G. M. Chaban und R. B. Gerber, *Spectrochim. Acta A* 58, 887 (2002).
- <sup>366</sup> K. Yagi, K. Hirao, T. Tagetsugu, M. W. Schmidt und M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* 121, 1383 (2004).
- <sup>367</sup> O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* 120, 2140 (2004).
- <sup>368</sup> W. Schneider und W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* 157, 367 (1989).
- <sup>369</sup> J. M. L. Martin, T. J. Lee und P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* 108,676 (1998).
- <sup>370</sup> J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor und J. P. Francois, *J. Chem. Phys.* 103, 2589 (1995).
- <sup>371</sup> J. M. L. Martin und P. R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* 248, 336 (1996).
- <sup>372</sup> J. Demaison, L. Margueles, J. M. L. Martin und J. E. Boggs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 3282 (2002).
- <sup>373</sup> G. de Oliveira, J. M. L. Martin, I. K. C. Silwal und J. F. Liebman, *J. Comp. Chem.* 22, 1297 (2001).
- <sup>374</sup> T. J. Lee, J. M. L. Martin und P. J. Taylor, *J. Chem. Phys.* 102, 254 (1995).
- <sup>375</sup> J. M. L. Martin, T. J. Lee und P. R. Taylor, *J. Mol. Spect.* 170, 105 (1993).
- <sup>376</sup> J. M. L. Martin, J. P. Francois und R. Gijbels, *J. Chem. Phys.* 96, 7633 (1992).
- <sup>377</sup> J. M. L. Martin, J. P. Francois und R. Gijbels, *J. Mol. Spect.* 169, 445 (1995).
- <sup>378</sup> J. M. L. Martin und P. R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* 205, 535 (1993).
- <sup>379</sup> J. M. Martin, J. P. Francois und R. Gijbels, *J. Chem. Phys.* 97, 3530 (1992).
- <sup>380</sup> D. Wang, Q. Shi, Q.-S. Zhu, *J. Chem. Phys.* 112, 9624 (2000).
- <sup>381</sup> X.-G. Wang, E. L. Sibert III und J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 112, 1353 (2000).
- <sup>382</sup> J. M. L. Martin, K. K. Baldrige und T. J. Lee, *Mol. Phys.* 97, 945 (1999).
- <sup>383</sup> J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 114, 5497 (1998).
- <sup>384</sup> A. Miani, E. Cane, P. Palmieri, A. Trombetti und N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* 112, 248 (2001).
- <sup>385</sup> A. Alston und P. Rabinowitz, *A First Course in Numerical Analysis*, Section 4.2, 2<sup>nd</sup> edition, Dover, New York, 2001.
- <sup>386</sup> W. H. Robertson, J. A. Kelley und M. A. Johnson, *Rev. Sci. Instrum.* 69, 1661 (2000).
- <sup>387</sup> J. M. Weber und H. Schneider, *J. Chem. Phys.* 120, 10056 (2004).
- <sup>388</sup> A. Sanchez, S. Abbett, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett und U. Landman, *J. Phys. Chem. A* 103, 9573 (1999).
- <sup>389</sup> W. T. Wallace und R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7499 (2002).
- <sup>390</sup> I. Balteanu, O. P. Balaj, B. S. Fox, M. K. Beyer, Z. Bastl und V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 1213 (2003).
- <sup>391</sup> L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen und U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10437 (2004).
- <sup>392</sup> D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg und H. Stoll, *Chem. Phys.* 311, 227 (2005).
- <sup>393</sup> M. L. Kimble, A. W. Castleman, R. Mitric, C. Bürgel und V. Bonacic-Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 2526 (2004).
- <sup>394</sup> N. C. Bera und A. K. Das, *Mol. Phys.* 105, 243 (2007).
- <sup>395</sup> F. Y. Naumkin und F. R. W. McCourt, *Chem. Phys. Lett.* 292, 63 (1998).
- <sup>396</sup> J. L. C. Fajin und B. Fernandez, *Chem. Phys. Lett.* 419, 55 (2006).
- <sup>397</sup> Y. Zhang und H.-Y. Shi, *J. Mol. Struct. Theochem* 589, 89 (2002).
- <sup>398</sup> G. Murchachaew, K. Szalewicz, H. Jiang und Z. Bacic, *J. Chem. Phys.* 121, 11839 (2004).
- <sup>399</sup> K. Patkowski, T. Korona, R. Moszynski, B. Jeziorski und K. Szalewicz, *J. Mol. Struct. Theochem* 591, 231 (2002).
- <sup>400</sup> J. Makarewicz, *J. Chem. Phys.* 129, 184310 (2008).
- <sup>401</sup> M. A. Kelm, J. F. Hammerstone, und H. H. Schmitz, *Clin. Dev. Immunol.* 12, 35 (2005).
- <sup>402</sup> P. Schreier, *Dev. Ophthalm.* 38, 1 (2005).
- <sup>403</sup> J.-K. Lin und M.-S. Weng, „Flavonoids as Nutraceuticals. The Science of Flavonoids.“, Springer, New York, 2006.
- <sup>404</sup> J. A. Vinson, „Flavonoids in foods as in vitro und in vivo antioxidants. Flavonoids in the living system.“, Plenum Press, New York, 1998.
- <sup>405</sup> C. A. Williams und R. J. Grayer, *Nat. Prod. Rep.* 21, 539 (2004).

- 
- <sup>406</sup> J. M. Patel, „A Review of potential health benefits of flavonoids“, *Lethbridge Undergraduate Research Journal* 3, 2 (2008).
- <sup>407</sup> F. Puiggros, E. Sala, M. Vaque, A. Ardevol, M. Blay, J. Fernandez-Larrea, L. Arola, C. Blade, G. Pujadas, und M. J. Salvado, *J. Agric. Food Chem.* 57, 3934 (2009).
- <sup>408</sup> A. Crozier, I. B. Jaganath und M. N. Clifford, *Nat. Prod. Rep.* 26, 1001 (2009).
- <sup>409</sup> J. Xiao, T. Chem, J. Cao, L. Chen und F. Yang, *Mol. Nutr. Food Res.* 55, 310 (2011).
- <sup>410</sup> C. Xu und X. Chen, *Food Funct.* 2, 368 (2011).
- <sup>411</sup> J. Terao, K. Murota und Y. Kawai, *Food Funct.* 2, 11 (2011).
- <sup>412</sup> A. J. Day, Y. Bao, M. R. A. Morgan, R. J. Williams und C. Rice-Evans, *Biochem. J.* 372, 173 (2003).
- <sup>413</sup> A. Fiethen, G. Jansen, A. Hesselmann und M. Schütz, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 1802 (2008).
- <sup>414</sup> A. Rolo-Naranjo, E. Codorniu-Hernandez und N. Ferro, *J. Chem. Inf. Model* 50, 924 (2010).
- <sup>415</sup> S. H. White und W. C. Whimley, *Annu. Rev. Biophys. Mol. Struct.* 28, 319 (1999).
- <sup>416</sup> W. C. Whimley, T. P. Creamer und S. H. White, *Biochemistry* 35, 5109 (1996).
- <sup>417</sup> J. Kim, K. Y. Nam, K.-H. Cho, S.-H. Choi, J. S. Noh und K. T. No, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 24, 1742 (2003).
- <sup>418</sup> G. Ertl, H. Knözinger, F. Schueth und J. Weitkamp, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- <sup>419</sup> M. Haruta, *Cattech* 6, 102 (2002).
- <sup>420</sup> T. P. StClair und D. W. Goodman, *Top. Catal.* 13, 5 (2000).
- <sup>421</sup> B. E. Hayden, D. Pletcher, M. E. Rendall und J. P. Suchsland, *J. Phys. Chem. C* 111, 17044 (2007).
- <sup>422</sup> T. Risse, S. Shaikhutdinov, N. Nilius, M. Sterrer und J. J. Freund, *Acc. Chem. Res.* 41, 949 (2008).
- <sup>423</sup> S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, G. A. Cifredo und J. A. Perezomil, *Catal. Today* 23, 219 (1995).
- <sup>424</sup> S. C. Fung, *Catal. Today*, 53, 325 (1999).
- <sup>425</sup> A. Monzon, T. F. Garetto und A. Borgna, *Appl. Catal. A-Gen.* 248, 279 (2003).
- <sup>426</sup> C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* 27, 1 (1997).
- <sup>427</sup> G. E. Porer und E. D. Pylant, *Science* 272, 1145 (1996).
- <sup>428</sup> B. Yang, X. Lin, Y. Pan, N. Nilius, H. J. Freund, C. Hulot, A. Giraus, S. Blechert, S. Tosoni und J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 11161 (2012).
- <sup>429</sup> K. Tonigold und A. Gross, *J. Chem. Phys.* 132, 224701 (2010).
- <sup>430</sup> S. L. Tait, Z. Dohnalek, C. T. Campbell und B. D. Kay, *J. Chem. Phys.* 122, 164708 (2005).
- <sup>431</sup> D. R. Jung, J. Cui und D. R. Frankl, *Phys. Rev. B: Cond. Matt.*, 95, 6997 (1991).
- <sup>432</sup> J. Z. Larese, J. M. Hastings, L. Passel, D. Smith und D. Richter, *J. Chem. Phys.*, 95, 6997 (1991).
- <sup>433</sup> R. Wichtendahl, M. Rodriguez-Rodrigo, U. Härtel, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund, *Surf. Sci.*, 423, 90 (1999).
- <sup>434</sup> S. Tosoni und J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 14330 (2010).
- <sup>435</sup> P. Ugliengo und A. Damin, *Chem. Phys. Lett.* 366, 683 (2002).
- <sup>436</sup> B. Civalieri, L. Maschio, P. Ugliengo und C. M. Zicovich-Wilson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 6382 (2010).
- <sup>437</sup> V. Staemmler, *J. Phys. Chem. A* 115, 7153 (2011).
- <sup>438</sup> R. Valero, J. R. B. Gomes, D. G. Truhlar und F. Illas, *J. Chem. Phys.* 129, 124710 (2008).
- <sup>439</sup> S. Ehrlich, J. Moellmann, W. Reckien, T. Bredow und S. Grimme, *ChemPhysChem* 12, 3414 (2011).
- <sup>440</sup> P. Ugliengo und A. Damin, *Chem. Phys. Lett.* 370, 589 (2003).
- <sup>441</sup> C. Tuma und J. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* 387, 388 (2004).
- <sup>442</sup> C. Tuma und J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 3955 (2006).
- <sup>443</sup> B. Prascher, D. Woon, K. Peterson, T. Dunning, Jr. und A. Wilson, *Theor. Chem. Acc.* 128, 69 (2011).
- <sup>444</sup> G. Kresse und D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
- <sup>445</sup> A. M. Burow, M. Sierka, J. Döbler und J. Sauer, *J. Chem. Phys.* 130, 174710 (2009).
- <sup>446</sup> M. Sidoumu, T. Angot und J. Suzanne, *Surf. Science*, 272, 347 (1992).
- <sup>447</sup> P. N. M. Hoang, C. Giradet, M. Sidoumou und J. Suzanne, *Phys. Rev. B*, 48, 12183 (1993).
- <sup>448</sup> J. G. Hill und K. A. Peterson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 10460 (2010).
- <sup>449</sup> K. E. Yousaf und K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* 129, 184108 (2008).
- <sup>450</sup> K. E. Yousaf und K. A. Peterson, *Chem. Phys. Lett.* 476, 303 (2009).
- <sup>451</sup> H. Kuhlenbeck und J. Sauer, persönliche Kommunikation.
- <sup>452</sup> Y. Zhao, N. E. Schultz, und D. G. Truhlar, *J. Chem. Theor. Comp.* 2, 364 (2006).
- <sup>453</sup> Z. Dohnalek, G. A. Kimmel, S. A. Joyce, P. Ayotte, R. S. Smith und B. D. Kay, *J. Phys. Chem B* 173, 93 (2001).
- <sup>454</sup> N. Nilius, M. Sterrer, M. Heyde, and H.-J. Freund in: "Defects at Oxide Surfaces", J. Jupille and G. Thornton Ed., Springer, Heidelberg (2015).

- 
- <sup>455</sup> R. Gevitzman, Y. Kozirovski, und M. Folman, *Trans Farad. Soc.* 65, 2206 (1969).
- <sup>456</sup> J. Heidberg, H. Stein, und I. Hussla, *Surf. Sci.* 162, 470 (1985).
- <sup>457</sup> H.-C. Chang und G. E. Ewing, *Phys. Rev. Lett.* 65, 2125 (1990).
- <sup>458</sup> K. Nakagami, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, und S. H. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 528 (2003).
- <sup>459</sup> E. Staviski und B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* 39, 4614 (2010).
- <sup>460</sup> A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, und M. Daturi, *Chem. Soc. Rev.* 39, 4928 (2010).
- <sup>461</sup> C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, und S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.* 39, 4951 (2010).
- <sup>462</sup> P. Gianozzi und S. Baroni, *J. Chem. Phys.* 100, 8537 (1994).
- <sup>463</sup> S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, und P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73, 515 (2001).
- <sup>464</sup> D. Karhanek, T. Bucko, und J. Hafner, *J. Phys. Cond. Matter* 22, 265006 (2010).
- <sup>465</sup> G. Kresse und J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47, 558 (1993).
- <sup>466</sup> G. Kresse und J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49, 14251 (1994).
- <sup>467</sup> G. Kresse und J. Furthmüller, *Comp. Mat. Sci.* 6, 15 (1996).
- <sup>468</sup> G. Kresse und J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- <sup>469</sup> S. R. Bahn und K. W. Jacobsen, *Comp. Sci. Eng.* 4, 56 (2002).
- <sup>470</sup> Paolo Giannozzi et al., *J. Phys. Cond. Mat.* 21, 395502 (2009).
- <sup>471</sup> B. Beck, M. Harth, N. G. Hamilton, C. Carrero, J. J. Uhlrich, A. Trunschke, S. Shaikhutdinov, H. Schubert, H.-J. Freund, R. Schlögl, J. Sauer und R. Schomäcker, *J. Catal.* 296, 120 (2012).
- <sup>472</sup> C. R. Dias, M. F. Portela, M. Galan-Fereres, M. A. Banares, M. Lopez Granados, M. A. Pena und J. L. G. Fierro, *Chem. Phys. Lett.* 43, 121 (1997).
- <sup>473</sup> J. M. Lopez Nieto, P. Concepcion, A. Dejoz, H. Knözinger, F. Melo und M. I. Vazquez, *J. Catal.* 189, 157 (2000).
- <sup>474</sup> J. P. Dunn, P. R. Koppula, H. G. Stenger und I. E. Wachs, *App. Cat. B: Env.* 19, 117 (1998).
- <sup>475</sup> H. F. Bosch, J. J. G. Janssen, F. M. G. van den Kerkhof, J. Oldenziel, J. G. van Ommen und J. R. H. Ross, *App. Cat.* 25, 248 (1986).
- <sup>476</sup> B. M. Weckhusen und D. E. Keller, *Cat. Today* 78, 46 (2003).
- <sup>477</sup> S. J. Tauster, S. C. Fung und R. L. Garten *J. Am. Chem. Soc.* 100, 170 (1978).
- <sup>478</sup> T. V. Venkov, C. Hess und F. C. Jentoft, *Langmuir* 23, 1768 (2007).
- <sup>479</sup> I. K. Hadjiivanov, *Car. Rev. Sci. Eng.* 42, 144 (2000).
- <sup>480</sup> P. G. Szalay, J. Vazquez, C. Simmons und J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* 121, 7624 (2004).
- <sup>481</sup> G. Calzaferri und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc: Dalton Trans.*, 917 (1991).
- <sup>482</sup> K. I. Hadjiivanov, *Cat. Rev.: Sci. Eng.*, 42, 144 (2000).
- <sup>483</sup> M. Simini, R. S. Wentzel, R. T. Checkai, C. T. Phillips, N. A. Chester, M. A. Majors, und J. C. Amos, *Environ. Toxicol. Chem.* 14, 623 (1995).
- <sup>484</sup> G. Dave, E. Nilsson, und A.-S. Wernersson, *Aquat. Ecosystem Health Manage* 3, 291 (2000).
- <sup>485</sup> J. C. Pennington und J. M. Brannon, *Therm. Acta* 384, 163 (2002).
- <sup>486</sup> S. S. Talmage, D. M. Opresko, C. J. Maxwell, C. J. E. Welsh, F. M. Cretella, P. H. Reno, und F. B. Daniel, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 161, 1 (1999).
- <sup>487</sup> M. Kulkarni und A. Chaudhari, *J. Environ. Manage.* 85, 496 (2007).
- <sup>488</sup> M. A. Urbiztondo, I. Pellejero, M. Villarroya, J. Sese, M. P. Pina, I. Dufourb, und J. Santamaria, *Sens. Actuators B* 137, 608 (2009).
- <sup>489</sup> M. L. Schlegel, K. L. Nagy, und P. Fenter, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 3037 (2002).
- <sup>490</sup> D. Rappoport und F. Furche, *J. Chem. Pgys.* 133, 134105 (2010).
- <sup>491</sup> O. Bolton, L. R. Simke, P. F. Oagoria und A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.* 12, 4311 (2012).
- <sup>492</sup> N. Blagden, D. J. Berry, A. Parkin, H. Javed, A. Ibrahim, P. T. Gavan, L. L. De Matos und C. S. Seaton, *New J. Chem.* 32, 1659 (2008).
- <sup>493</sup> W. B. Schweizer und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 65, 1547 (1982).
- <sup>494</sup> A. Nangia und G. R. Desiraju, *Chem. Comm.* 605 (1999).
- <sup>495</sup> I. D. Brown, *J. Sol. Chem.* 16, 205 (1987).
- <sup>496</sup> W. Riemenschneider und H. M. Bolt in „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, VCH, Weinheim, 2005.
- <sup>497</sup> F. H. Allen, *Act. Cryst. B Struct. Sci.* 58, 380 (2002).
- <sup>498</sup> D. Jelisavac, D. C. Cortes Gomez, H. V. L. Nguyen, L. W. Sutikdja, W. Stahl und I. Kleiner, *J. Mol. Spect.* 111, 257 (2009).
- <sup>499</sup> P. I. Nagy, F. R. Tejada, J. G. Sarver und W. S. Messer Jr., *J. Phys. Chem. A* 108, 10173 (2004).

- 
- <sup>500</sup> J. P. Terhorst und W. L. Jorgensen, *J. Chem. Theor. Comp.* 6, 2762 (2010).
- <sup>501</sup> M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth und B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 92, 246401 (2004).
- <sup>502</sup> K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist und D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* 82, 081101 (2010).
- <sup>503</sup> A. Tkatchenko und M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 102, 073005 (2009).
- <sup>504</sup> J. Klimes, D. R. Bowler und A. Michaelides, *J. Phys. Cond. Matt* 22, 022201 (2010).
- <sup>505</sup> J. Klimes, D. R. Bowler, und A. Michaelides, *Phys. Rev. B* 83, 195131 (2011).
- <sup>506</sup> P. Luger und J. Buschmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 22, 410 (1983).
- <sup>507</sup> V. Cech, A. Knob, H.-A. Hosein, A. Babik, P. Lepcio, F. Ondreas und L. T. Drzal, *Composites Part A*, 58, 84 (2014).
- <sup>508</sup> L. Hoferek, J. Mistrik, R. Trivedi, K. S. Chen, V. Perina und V. Cech, *Surf. And Coat. Tech.*, 254, 49 (2014).
- <sup>509</sup> S. D. Bhagat, J. Chatterjee, B. Chen, and A. E. Stiegman, *Macromol.* 45, 1174 (2012).
- <sup>510</sup> Dissertation, Jordi Benet-Buchholz, Universität Essen (1998).
- <sup>511</sup> V. R. Thalladi und R. Boese, *New J. Chem.* 24, 579 (2000).
- <sup>512</sup> D. N. Bolshutkin, V. M. Gasan, A. I. Prokhvatilov, *Zh. Strukt. Khim.* 12, 734 (1971).
- <sup>513</sup> R. M. Hazen, H. K. Mao, L. W. Finger, P. M. Bell, *Appl. Phys Lett.* 37, 288 (1980).
- <sup>514</sup> A. I. Prokhvatilov, A. P. Isakina, *Acta Crystallogr. B* 36, 1576 (1980).
- <sup>515</sup> R. M. Stephenson und S. Malanowski, *Handbook of Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier, New York, 1987.
- <sup>516</sup> A. Bondi, *J. Chem. Eng. Data* 8, 371 (1963).
- <sup>517</sup> G. Geiseler, K. Quitzsch, H.-J. Rauh, H. Schaffernicht, H. Walther, *J. Ber. Phys. Chem.* 70, 551 (1966).
- <sup>518</sup> I. Bruno, J. Cole, M. Kessler, J. Luo, W. Motherwell, L. Purkis, B. Smith, R. Taylor, R. Cooper, S. Harris, und A. Orpen, *J. Chem. Inf. Model.*, 44, 2133 (2004).
- <sup>519</sup> J. Manning, V. J. Klimkowski, K. Siam, J. D. Ewbank, and L. Schäfer, *J. Mol. Struc.-THEOCHEM*, 139, 305 (1986).
- <sup>520</sup> M. Sugino, H. Takeuchi, T. Egawa, and S. Konaka, *J. Mol. Struct.*, 245, 357 (1991).