

# Kraftfeld-Methoden und ihre Benutzung im Rahmen von *ab initio* Verfahren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
von der Fakultät der Chemie  
der Universität Karlsruhe  
angenommene

## Dissertation

von  
Dipl.-Chem.  
Klaus May  
aus Baumholder

Dekan : Prof. Dr. M. Metzler  
1. Gutachter : Prof. Dr. R. Ahlrichs  
2. Gutachter : Prof. Dr. W. Freyland  
Tag der mündlichen Prüfung : 1. Februar 2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theorie</b>	<b>4</b>
2.1. Hartree-Fock-Methode . . . . .	4
2.2. Dichtefunktionaltheorie . . . . .	8
2.2.1. Die RI- $J$ -Näherung . . . . .	10
2.3. Geometrieoptimierung . . . . .	12
2.3.1. Optimierung in verschiedenen Koordinatenräumen . . . . .	13
2.4. Kraftfeld-Methoden . . . . .	15
2.4.1. Kraftfelder bei Übergangsmetall-Verbindungen . . . . .	16
2.4.2. Das Kraftfeldprogramm UFF . . . . .	17
2.4.3. Das Charge Equilibration Modell (QEq) . . . . .	21
2.4.4. Genauigkeit des UFF-Kraftfelds . . . . .	24
<b>3. Einfluß von <math>\underline{H}^{UFF}</math> auf die Konvergenz der Geometrieoptimierungen</b>	<b>26</b>
3.1. Beschleunigungsfaktoren $A$ , $B$ und der Gütefaktor $R_G$ . . . . .	27
3.2. Substanzklassen . . . . .	28
3.2.1. n-Alkane $C_nH_{2n+2}$ . . . . .	28
3.2.2. Hauptgruppenelement-Verbindungen (HP) . . . . .	29
3.2.3. Polycyclische Kohlenwasserstoffe (PAH) . . . . .	31
3.2.4. Übergangsmetall-Verbindungen (ÜM) . . . . .	32
3.2.5. Diskussion der Ergebnisse . . . . .	34
<b>4. C-H- und C-CH<sub>3</sub>-Bindungsenergien in PAHs</b>	<b>37</b>
4.1. Aufbau der Modell PAHs und untersuchte Elementarreaktionen . . . . .	37
4.2. Rechenmethode und deren Genauigkeit . . . . .	38
4.3. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	39
4.4. Geometrien . . . . .	42
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>46</b>
<b>A. Nomenklatur</b>	<b>48</b>
<b>B. Hauptgruppenelement-Verbindungen (HP)</b>	<b>49</b>
B.1. Strukturen der Moleküle . . . . .	49
B.2. Anzahl der Geometriezyklen . . . . .	53
B.3. Reduktionsfaktor $R_G$ . . . . .	55
B.4. Beschleunigungsfaktoren $\bar{A}$ , $\bar{B}$ . . . . .	56

<b>C. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)</b>	<b>57</b>
C.1. Strukturen der Moleküle . . . . .	57
C.2. Anzahl der Geometriezyklen . . . . .	59
C.3. Reduktionsfaktor $R_G$ . . . . .	60
C.4. Beschleunigungsfaktoren $\bar{A}$ , B . . . . .	60
<b>D. Übergangsmetallverbindungen (ÜM)</b>	<b>61</b>
D.1. Strukturen der Moleküle . . . . .	61
D.2. Anzahl der Geometriezyklen . . . . .	63
D.3. Reduktionsfaktor $R_G$ . . . . .	64
D.4. Beschleunigungsfaktoren $\bar{A}$ , B . . . . .	64
<b>E. UFF-Implementierung in TURBOMOLE</b>	<b>65</b>
E.1. Realisierung . . . . .	65
E.1.1. Block \$uff in der TURBOMOLE control-Datei . . . . .	66
E.1.2. Aufbau einer Topologie-Datei . . . . .	67
E.2. Modifizierung der Hesse-Matrix . . . . .	69
E.3. Struktur des Programms UFF . . . . .	70
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>74</b>
<b>Danksagung</b>	<b>78</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>79</b>

# 1. Einleitung

Die zeitunabhängige nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung (S-G) lautet

$$\hat{H}\Phi = E\Phi. \quad (1.1)$$

Hierbei ist  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator,  $E$  die Gesamtenergie und  $\Phi$  die Gesamtwellenfunktion. Nach Born und Oppenheimer (Born-Oppenheimer Näherung) [1] können Kern- und Elektronenbewegung näherungsweise entkoppelt werden und damit hängt  $\Phi$  explizit von den Elektronen-, aber nur parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Damit wird eine Diskussion der Struktur eines Moleküls durch eine Potentialhyperfläche ermöglicht. Dies ist eine Auftragung der Energie gegen die relative Lage der Atome für jeden elektronischen Zustand. Geometrieoptimierung ist die Lokalisierung von stationären Punkten auf der Potentialhyperfläche. Sie ist von größter Wichtigkeit für die theoretische Chemie. Minima der Potentialhyperfläche eines elektronischen Zustandes entsprechen Gleichgewichtsstrukturen (Isomere) und Sattelpunkte Übergangszuständen (aktivierte Komplexe).

Alle moderne Verfahren basieren auf dem Newton-Iterationsverfahren [2], [3], [4]:

$$\Delta \underline{q}^{(k)} = - \left( \underline{\underline{H}}^{-1} \right)^{(k)} \cdot \underline{g}^{(k)} \quad (1.2)$$

Dabei ist  $\Delta \underline{q}^{(k)}$  die Änderung der kartesischen Koordinaten der Atome,  $\underline{\underline{H}}$  die Matrix der zweiten Ableitungen der Energie nach der Kernkoordinaten, die sogenannte Hesse-Matrix, sowie  $\underline{g}^{(k)}$  der Gradient der Energie nach den Kernkoordinaten  $\underline{q}$  im  $k$ -ten Optimierungszyklus. Da die Berechnung von  $\underline{\underline{H}}$  sehr rechenzeitintensiv ist - ca.  $N$  mal so groß wie die Berechnung eines Gradienten, wobei  $N$  die Anzahl der Atome angibt - wurden Quasi-Newton-Verfahren entwickelt. Bei diesen Verfahren wird  $\underline{\underline{H}}$  durch eine geeignete, symmetrische Matrix approximiert, welche dann im Laufe der Optimierung aktualisiert wird. Die Effektivität der Geometrieoptimierung hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie z.B. vom Typ des verwendeten Quasi-Newton-Verfahren oder insbesondere von der Anfangsschätzung der Geometrie und der Hesse-Matrix [4]. Je näher die Anfangsstruktur an der Zielstruktur liegt oder je genauer der Startwert der Hesse-Matrix ist, desto schneller konvergiert die Geometrieoptimierung [4]. Ein anderer Weg, die Geometrieoptimierung zu beschleunigen, besteht in der Wahl des Koordinatensystems. Interne Koordinaten, darunter versteht man Bindungsabstände, Bindungswinkel, sogenannte out-of-plane-Winkel und Torsionswinkel, sind der Physik gut angepaßt. Daher entkoppeln die einzelnen Freiheitsgrade relativ gut und somit werden bei der Geometrieoptimierung weniger Zyklen zum Erreichen der Konvergenz benötigt. Außerdem reduziert sich die Anzahl der Freiheitsgrade gegenüber den kartesischen Koordinaten bei nichtlinearen Molekülen um sechs. Kartesische Koordinaten haben jedoch den Vorteil, daß keinerlei Informationen über die Topologie des Moleküls benötigt werden, um die Struktur zu optimieren. Baker und Hehre [3] zeigten, daß für organische Moleküle die Konvergenz der Geometrieoptimierung mit kartesischen Koordinaten gleich effizient im Vergleich zu internen

## 1. Einleitung

Koordinaten ist, wenn man den Startwert der Hesse-Matrix auf Kraftfeld-Niveau berechnet.

Kraftfelder geben eine modellmäßige mathematische Beschreibung der Abhängigkeit der Energie von den Koordinaten der Atome eines Moleküls:

$$E_{FF} = E_B + E_A + E_T + E_I + E_{Cross} + E_{vdW} + E_{El} \quad (1.3)$$

Jeder Term der Energie beschreibt jeweils eine Wechselwirkung zwischen Atomen eines Moleküls. Eine genauere Erklärung der einzelnen Terme in Gleichung (1.3) wird in Kapitel 2.4 gegeben. Kraftfelder gehen davon aus, daß Bindungen Standardlängen und -winkel besitzen und daß Moleküle ihre Strukturen so einrichten, daß diese Standardwerte möglichst gut realisiert werden [5]. Diese Annahmen sind insbesondere bei organischen Molekülen sehr gut erfüllt. Dem gegenüber stehen die Übergangsmetallkomplexe, bei welchen elektronische Effekte einen großen Einfluß auf deren Struktur haben. Dennoch wurden Kraftfeld-Methoden erfolgreich auf Übergangsmetall-Verbindungen angewandt [6]. Obwohl diese Anwendungen einen starken Hinweis für die Anwendbarkeit von Kraftfelder auf Übergangsmetall-Komplexe geben, leiden diese generalisierten Methoden (a) unter den Grenzen, die in den Voraussetzungen der Kraftfelder begründet sind und (b) in den Schwierigkeiten der Parametrisierung eines Kraftfeldes [6]. Dem zweiten Problem begegnen die neueren Entwicklungen der Kraftfeld-Methoden, indem sie aus atomaren Parametern, wie z.B. Atomradien oder Ionisierungspotentialen, die Kraftfeldparameter ableiten. Ein solches Kraftfeld ist das Universal Force Field (UFF) von Rappé [7] aus dem Jahre 1992. UFF ist ein generisches Kraftfeld, welches die Atome des gesamten Periodensystem abdeckt. Anstatt die verschiedenen Wechselwirkungen verschiedener Atome getrennt voneinander zu parametrisieren, werden Parameter für eine bestimmte Wechselwirkung aus einem begrenzten atomaren Parametersatz abgeleitet. Der atomare Satz von Parametern hängt von der Hybridisierung und der Oxidationsstufe des Atoms ab. Damit ist es möglich, mit einer relativ kleinen Anzahl von Parametern für alle Verbindungen eine Struktur sowie eine Hesse-Matrix mit einem sehr geringen Rechenaufwand zu berechnen. Diese Informationen können dann als Startwerte für eine *ab initio* Geometrieoptimierung eingesetzt werden.

Eine Anwendung der auf Kraftfeldniveau berechneten Startwerte für die Geometrieoptimierung ist die Berechnung der Bindungsenergien von H und CH<sub>3</sub> an verschiedenen aktiven Zentren in polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) unterschiedlicher Größe und Gestalt. Das Verständnis der Bildung und des Wachstums von PAHs ist von großer praktischer Bedeutung [8]. PAHs werden in beträchtlichen Mengen bei der unvollständigen Verbrennung von fossilen Materialien gebildet und stellen eine wichtige Klasse von Verschmutzungen dar [9],[10]. PAHs werden als Vorläufer in der Bildung von Ruß angesehen. Die Chemie der PAHs ist ebenfalls wichtig bei der Astrophysik, bei der Synthese von Diamantfilmen sowie bei den Fullerenen [9]. Kinetische Untersuchungen des PAH-Wachstumsmechanismus in der Gasphase haben gezeigt, daß der Wachstumsprozeß von PAHs mehrere reversible Reaktionsschritte enthält und daß gerade diese Reaktionen entscheidend für die Bildung von PAHs sind [8]. Um dies in theoretisch-kinetischen Untersuchungen zu modellieren, kommt es auf die Genauigkeit der Gleichgewichtskonstanten der kritischen Reaktionen an. Das heißt, daß für eine möglichst genaue kinetische Simulation des PAH-Wachstums genaue Werte der Gleichgewichtskonstanten benötigt werden. Dazu wurden sehr viele theoretische Studien zur Ermittlung von thermochemischen Daten, insbesondere der Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H_{298}^\circ$ , von PAHs durchgeführt [8]. Diese erfolgten mit Kraftfeld- oder semiempirischen Methoden [8].

## 1. Einleitung

In Kapitel 2 werden zunächst das Hartree-Fock- und das DFT-Verfahren mit der RI- $J$ -Näherung erläutert, welche bei der Berechnung der Bindungsenergien des Wasserstoffs und der Methylgruppe in polyaromatischen Kohlenwasserstoffen benutzt wurden. Daneben werden in Kapitel 2 die Geometrieoptimierung und Kraftfeldmethoden besprochen. Im Abschnitt 2.4.2 wird das Universal Force Field (UFF) von Rappé et. al. [11], welches im TURBOMOLE Programmpaket [12] implementiert wurde, näher erläutert. Im Kapitel 3 wird der Einfluß der Startstruktur und der Hesse-Matrix als Startwert, die auf UFF Niveau berechnet werden, auf die Konvergenz der Geometrieoptimierung untersucht. Anschließend werden im Kapitel 4 die Bindungsenergien von Wasserstoff und der Methyl-Gruppe in PAHs unterschiedlicher Größe und Gestalt besprochen. Schließlich folgt eine kurze Zusammenfassung. Im Anhang werden die Strukturen der Moleküle, die Beschleunigungsfaktoren, die Reduktionsfaktoren für Kapitel 3 sowie eine Beschreibung der Implementation des UFF-Kraftfeldes in TURBOMOLE dokumentiert.

## 2. Theorie

### 2.1. Hartree-Fock-Methode

Die grundlegende Idee des Hartree-Fock-Verfahrens (HF) zur genäherten Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (Gl. (1.1)) im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung ist, das Mehrelektronenproblem auf gekoppelte Eielektronenprobleme zurückzuführen. Das geschieht durch den formalen Ersatz der Elektron-Elektron-Wechselwirkungs-Terme durch ein gemittelt Potential  $v^{HF}(\underline{x}_i)$  für jedes Elektron, welches das mittlere Potential der übrigen  $(N-1)$  Elektronen ( $N$  ist die Anzahl der Elektronen) beschreibt. Dies führt zur Vernachlässigung von Elektronen-Korrelationseffekten, welche die Hauptfehlerquelle des HF-Verfahrens sind.

Ausgehend vom Energieerwartungswert  $E$

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (2.1)$$

gelangt man mit Hilfe des Variationsprinzips zu den Hartree-Fock-Gleichungen. Dazu setzt man in Gl.(2.1) für  $\hat{H}$  den Ausdruck aus Gl.(1.1) und für  $\Phi$  einen Determinantenansatz (Slater-Determinante)

$$\Phi = |\phi_i(\underline{x}_1)\phi_j(\underline{x}_2)\dots\phi_k(\underline{x}_N)\rangle \quad (2.2)$$

ein. In der Slater-Determinante ist  $\phi_j(\underline{x}_l)$  das  $j$ -te Spinorbital für Elektron  $l$ . Der Determinantenansatz für  $\Phi$  berücksichtigt das für Fermionen geltende Pauli-Verbot (Antisymmetrieprinzip). Minimiert man nun  $E$  durch Variation der analytischen Form der Spinorbitale unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der Spinorbitale

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.3)$$

mit der Lagrangeschen Methode, so erhält man die Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\begin{aligned} \hat{f}(\underline{x}_i)\phi_a(\underline{x}_i) &= \epsilon_a\phi_a(\underline{x}_i) \quad (2.4) \\ \text{mit} \quad \hat{f}(\underline{x}_i) &= \hat{h}(\underline{x}_i) + \underbrace{\sum_{b \neq a} (\hat{J}_b(\underline{x}_i) - \hat{K}_b(\underline{x}_i))}_{v^{HF}(\underline{x}_i)} \\ \hat{J}_b\phi_a(\underline{x}_i) &= \left[ \int d\underline{x}_j \phi_b^*(\underline{x}_j) r_{ij}^{-1} \phi_b(\underline{x}_j) \right] \phi_a(\underline{x}_i) \\ \hat{K}_b\phi_a(\underline{x}_i) &= \left[ \int d\underline{x}_j \phi_b^*(\underline{x}_j) r_{ij}^{-1} \phi_a(\underline{x}_j) \right] \phi_b(\underline{x}_i) \quad . \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet  $\hat{f}$  den Fock-Operator,  $\hat{J}_b$  den Coulomb-Operator und  $\hat{K}_b$  den Austausch-Operator der Spinorbitale. Der Coulomb-Operator gibt das gemittelte lokale Potential an der Stelle  $\underline{x}_i$ , welches vom Elektron  $j$  in  $\phi_b$  stammt. Summiert man nun über alle  $b \neq a$ , so erhält

## 2. Theorie

man das totale gemittelte Potential, welches von den (N-1) Elektronen erzeugt wird und auf das Elektron  $i$  in  $\phi_a$  wirkt. Der Austausch-Operator  $\hat{K}_b$  resultiert aus der Formulierung der Gesamtwellenfunktion als Slater-Determinante und korrigiert die Selbstwechselwirkungsterme, die im Coulomb-Operator enthalten sind. Der Energieerwartungswert  $E_0$  für den HF-Grundzustand ergibt sich zu (zur Nomenklatur siehe Anhang A)

$$E_0 = \sum_a^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab}^N \langle ab || ab \rangle \quad . \quad (2.5)$$

Es gibt zwei Ansätze für Spinorbitale [13], welche auf das eingeschränkte HF (RHF)-Verfahren und auf das uneingeschränkte HF (UHF)-Verfahren führen:

- 'Eingeschränkte' Spinorbitale, welche gleiche räumliche Funktionen für  $\alpha$  - und  $\beta$  - Spin haben:

$$\phi_i(\underline{x}) = \begin{cases} \psi_j(\underline{r}) \cdot \alpha(\omega) \\ \psi_j(\underline{r}) \cdot \beta(\omega) \end{cases} \quad (2.6)$$

- 'Uneingeschränkte' Spinorbitale, welche unterschiedliche räumliche Funktionen für  $\alpha$  - und  $\beta$  - Spin haben:

$$\phi_i(\underline{x}) = \begin{cases} \psi_j^\alpha(\underline{r}) \cdot \alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(\underline{r}) \cdot \beta(\omega) \end{cases} \quad (2.7)$$

Zur Beschreibung von geschlossenschaligen Molekülen, d.h.  $N$  Elektronen besetzen  $N/2$ -Orbitale mit jeweils zwei Elektronen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin, benutzt man in der Regel eingeschränkte Spinorbitale. Offenschalige Moleküle, in welchen  $N^\alpha$  Elektronen Spinorbitale mit  $\alpha$ -Spin und  $N^\beta$  Elektronen Orbitale mit  $\beta$ -Spin besetzen ( $N^\alpha + N^\beta = N$ ), beschreibt man im allgemeinen mit uneingeschränkten Spinorbitalen. Da in dieser Arbeit geschlossenschalige Moleküle mit dem RHF-Verfahren und offenschalige mit dem UHF-Verfahren berechnet werden, wird auf eine Diskussion der Behandlung von offenschaligen Molekülen mit dem RHF-Verfahren verzichtet.

### Eingeschränktes HF-Verfahren (RHF)

Im RHF-Verfahren setzt man in die HF-Gleichung (2.4) die eingeschränkten Spinorbitale (2.6) ein und integriert über die Spinkoordinaten unter Berücksichtigung der Orthonormalität der Spinfunktionen und erhält damit die RHF-Gleichungen:

$$\begin{aligned} \hat{f}\psi_a &= \epsilon_a \psi_a & (2.8) \\ \text{mit} \quad \hat{f} &= \hat{h} + \sum_b^{N/2} (2\hat{\mathcal{J}}_b - \hat{\mathcal{K}}_b) \quad . \end{aligned}$$

Die Coulomb- und Austauschoperatoren  $\hat{\mathcal{J}}_b$  und  $\hat{\mathcal{K}}_b$  im RHF-Verfahren sind analog zu den entsprechenden HF-Operatoren, nur mit dem Unterschied, daß sie Funktionen der räumlichen Orbitale  $\psi_i$  sind. Diese Gleichungen können nur für Atome oder für lineare Moleküle numerisch gelöst werden, so daß zur Lösung von Molekülen eine weitere Näherung eingeführt werden muß. Diese besteht in Entwicklung der Molekülorbitale (MO) in einen Satz von Basisfunktionen  $\chi_\nu$  (Algebraisierung):

$$\psi_i = \sum_\nu c_{\nu i} \chi_\nu \quad . \quad (2.9)$$

## 2. Theorie

Dabei hat sich die Entwicklung nach Atomorbitalen (LCAO) oder nach Funktionen, die die Atomorbitale beschreiben, bewährt. Setzt man das in die RHF-Gleichungen (2.8) ein, multipliziert von links mit  $\chi_\mu^*$  und integriert, so ergeben sich die Roothaan-Hall-Gleichungen:

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad (2.10)$$

mit

$$F_{\mu\nu} = \int dr_i \chi_\mu^* \hat{f} \chi_\nu \quad : \text{Fock-Matrix}$$

$$S_{\mu\nu} = \int dr_i \chi_\mu^* \chi_\nu \quad : \text{Überlappungs-Matrix}$$

Die im Variationsverfahren zu variierenden Parameter sind nun die Koeffizienten  $c_{\nu i}$  der Basisfunktionen. Die Integro-Differentialgleichung (2.8) wird auf ein Matrixeigenwertproblem reduziert:

$$\underline{\underline{F}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{\epsilon}} \quad (2.11)$$

Die Spalten von  $\underline{\underline{C}}$  sind die Eigenfunktionen und enthalten die Koeffizienten der Basisfunktionen  $c_{\nu i}$ . Der Eigenwert  $\underline{\underline{\epsilon}}$  ist eine Diagonalmatrix, welche die Orbitalenergien  $\epsilon_i$  als Diagonalelemente enthält. Da  $\underline{\underline{F}}$  eine Funktion von den Eigenfunktionen  $\underline{\underline{C}}$  ist, kann diese Gleichung nur iterativ bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden. Dabei gibt man eine Startmatrix für  $\underline{\underline{C}}$  vor, löst damit Gleichung (2.11) und erhält einen besseren Wert für  $\underline{\underline{C}}$ . Das wiederholt man so lange, bis die Differenz von  $\underline{\underline{C}}$  zweier aufeinanderfolgender Schritte kleiner als eine vorgegebene Fehlerschranke ist.

Der Energieerwartungswert  $E_{RHF}$  ergibt sich dann aus Größen, welche in jedem Schritt der Iteration bekannt sind:

$$E_{RHF} = \frac{1}{2} \sum_{\nu\mu} P_{\nu\mu} (\hat{h}_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}) \quad (2.12)$$

mit

$$\hat{h}_{\mu\nu}^{core} = \int dr \chi_\mu^* \hat{h} \chi_\nu$$

$$P_{\nu\mu} = 2 \sum_a c_{\mu a}^* c_{\nu a} \quad : \text{Dichte-Matrix}$$

### Uneingeschränktes HF-Verfahren (UHF)

Im UHF-Verfahren läßt man die Bedingung der gleichen räumlichen Form für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin fallen. Dazu setzt man in die HF-Gleichung (2.4) die uneingeschränkten Spin-Orbitale (2.7) ein und erhält die UHF-Gleichungen:

$$\hat{f}^\alpha \psi_a^\alpha = \epsilon_a^\alpha \psi_a^\alpha \quad (2.13)$$

$$\hat{f}^\beta \psi_a^\beta = \epsilon_a^\beta \psi_a^\beta \quad (2.14)$$

mit

$$\hat{f}^\alpha = \hat{h} + \sum_b^{N^\alpha} [\hat{\mathcal{J}}_b^\alpha - \hat{\mathcal{K}}_b^\alpha] + \sum_b^{N^\beta} \hat{\mathcal{J}}_b^\beta$$

$$\hat{f}^\beta = \hat{h} + \sum_b^{N^\beta} [\hat{\mathcal{J}}_b^\beta - \hat{\mathcal{K}}_b^\beta] + \sum_b^{N^\alpha} \hat{\mathcal{J}}_b^\alpha$$

Ersetzt man in den Coulomb- und Austauschoperatoren der RHF-Gleichungen die räumlichen Orbitale  $\psi$  durch  $\psi^\alpha$  bzw.  $\psi^\beta$ , so erhält man die entsprechenden uneingeschränkten

## 2. Theorie

Operatoren. Völlig analog zum eingeschränkten Verfahren kann man durch Entwicklung der Orbitale in Basisfunktionen

$$\psi_i^\alpha = \sum_\nu c_{\nu i}^\alpha \chi_\nu \quad (2.15)$$

$$\psi_i^\beta = \sum_\nu c_{\nu i}^\beta \chi_\nu \quad (2.16)$$

die gekoppelten Integro-Differentialgleichungen in gekoppelte Matrixeigenwert-Gleichungen überführen. Man erhält die Pople-Nesbet-Gleichungen :

$$\begin{aligned} \underline{\underline{F}}^\alpha \underline{\underline{C}}^\alpha &= \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}}^\alpha \underline{\underline{\epsilon}}^\alpha \\ \underline{\underline{F}}^\beta \underline{\underline{C}}^\beta &= \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}}^\beta \underline{\underline{\epsilon}}^\beta \end{aligned} \quad (2.17)$$

Da die Fockmatrix  $\underline{\underline{F}}^\alpha$  eine Funktion der Eigenfunktionen  $\underline{\underline{C}}^\alpha$  und  $\underline{\underline{C}}^\beta$  ist (für  $\underline{\underline{F}}^\beta$  gilt dies auch), können diese Gleichungen nur iterativ bis zur Selbstkonsistenz und nicht unabhängig voneinander gelöst werden. Das heißt, man muß in einem Iterationsschritt beide Gleichungen (2.17) lösen.

Der Energieerwartungswert  $E_{UHF}$  berechnet sich dann zu:

$$E_{UHF} = \frac{1}{2} \sum_{\nu\mu} \left[ P_{\nu\mu}^T \hat{h}_{\mu\nu}^{core} + P_{\nu\mu}^\alpha F_{\mu\nu}^\alpha + P_{\nu\mu}^\beta F_{\mu\nu}^\beta \right] \quad (2.18)$$

mit  $P_{\nu\mu}^T = P_{\nu\mu}^\alpha + P_{\nu\mu}^\beta$  : Gesamtdichte-Matrix

### Korrelationsenergie

Unter dem Begriff der Korrelationsenergie versteht man im wesentlichen die gegenseitige Beeinflussung der Elektronen in ihrer Bewegung. Die HF-Methode erfaßt nur die sogenannte Fermikorrelation [13], welche verhindert, daß sich zwei Elektronen mit parallelem Spin am selben Punkt im Raum aufhalten. Aufgrund der Coulombwechselwirkung sind die Elektronen unabhängig vom Spin jedoch immer korreliert. Daher ist die HF-Energie im HF-Limit, d.h. die Orbitale werden in einer vollständigen, unendlich großen Basis entwickelt, mit einem Fehler behaftet. Die Korrelationsenergie  $E_{Korr}$  wird definiert als die Differenz der exakten Energie  $E_{exakt}$  zur Energie im HF-Limit  $E_{HF}^{Lim}$ :

$$E_{Korr} = E_{exakt} - E_{HF}^{Lim} \quad . \quad (2.19)$$

Diese Definition enthält also nicht den Anteil der Fermikorrelation.

## 2.2. Dichtefunktionaltheorie

In der Dichtefunktionaltheorie wird die elektronische Grundzustandsenergie eines Moleküls als Funktional der Elektronendichte  $\rho(\underline{r})$

$$\rho(\underline{r}) = N \int d\omega_1 d\underline{x}_2 \dots d\underline{x}_N |\Phi|^2, \quad (2.20)$$

und nicht wie bisher, als Funktional der Wellenfunktion beschrieben.

Hohenberg und Kohn stellten ein Variationsprinzip für dieses Funktional auf [14]. Sie zeigten, daß die Minimierung des Energiedichtefunktionals  $E[\rho]$  durch Variation von  $\rho$  unter der Nebenbedingung der Erhaltung der Teilchenzahl  $N$

$$N = \int d\underline{r} \rho(\underline{r}) \quad (2.21)$$

zur exakten Grundzustandsdichte  $\rho_0$  und somit auf die exakte Grundzustandsenergie  $E_0$  führt:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow \rho_0} E[\rho]. \quad (2.22)$$

Dichten, die sich aus  $N \times N$ -Determinanten als Wellenfunktionen darstellen lassen, genügen diesem Variationsprinzip [15]. Hohenberg und Kohn bewiesen die Existenz eines Energiedichtefunktionals, konnten aber keine Aussage über dessen Form angeben. Als Ansatz wählt man folgende Zerlegung des Energiedichtefunktionals

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (2.23)$$

Hierin sind  $T[\rho]$  das Funktional der kinetischen Energie,  $V_{ee}[\rho]$  das Funktional der Elektronen-Wechselwirkungen (Elektronen-WW). Man zerlegt es in einen Coulomb- und einen nichtklassischen Anteil

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{nichtklassischer Term} \quad (2.24)$$

mit

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\rho(\underline{r})\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|}. \quad (2.25)$$

$V_{ne}[\rho]$  ist das Funktional der Coulomb-Energie zwischen Kernen und Elektronen und läßt sich sofort bestimmen:

$$V_{ne}[\rho] = \langle \Phi | \hat{V}_{ne} | \Phi \rangle = - \sum_A \int d\underline{r} \rho(\underline{r}) \frac{Z_A}{|\underline{r} - \underline{r}_A|}.$$

Die Form von  $T[\rho]$  und  $V_{ee}[\rho]$  ist allerdings unbekannt. Kohn und Sham eröffneten über ein Referenzsystem nichtwechselwirkender Elektronen einen Zugang zur Bestimmung von  $E[\rho]$  [16]. Mit Hilfe dieses Systems läßt sich  $E[\rho]$  für ein System wechselwirkender Elektronen in folgender Form schreiben:

$$E[\rho] = T_u[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (2.26)$$

Hierin sind  $T_u[\rho]$  das Dichtefunktional der kinetischen Energie des Referenzsystems nichtwechselwirkender Elektronen und  $E_{XC}[\rho]$  das Austauschkorrelationsfunktional. Dieses enthält

## 2. Theorie

die Differenz der kinetischen Energie des Referenzsystems und des Systems wechselwirkender Teilchen sowie die nichtklassischen Elektronen-WW

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_u[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad ,$$

wobei  $T[\rho]$  das Funktional der kinetischen Energie des Systems wechselwirkender Teilchen ist. Durch  $E_{XC}[\rho]$  wird formal die Berechnung des Beitrags der Austauschkorrelationsenergie zur Gesamtenergie möglich. Die Minimierung von  $E[\rho]$  (Gl. 2.26) durch Variation der Dichte unter der Nebenbedingung des Erhalts der Teilchenzahl (Gl. 2.21) führt auf die Eulergleichung eines Systems nichtwechselwirkender Elektronen in einem effektiven, externen Potential  $v_{eff}$ :

$$\begin{aligned} \mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})} &= \frac{\delta T_u[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})} - \sum_A \frac{Z_A}{|\underline{r} - \underline{r}_A|} \\ &= \frac{\delta T_u[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})} + \underbrace{v_J(\underline{r}) + v_{XC}(\underline{r}) + v(\underline{r})}_{v_{eff}(\underline{r})} \quad . \end{aligned} \quad (2.27)$$

Hierin ist  $\mu$  der Lagrange-Faktor. Dieses System nicht-wechselwirkender Elektronen kann durch  $N$  Einteilchen-Schrödingergleichungen exakt beschrieben werden:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\underline{r}_i) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.28)$$

Daher können anstatt der Lösung von Gl. (2.27), die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen (2.28) gelöst werden und die Elektronendichte aus den Wellenfunktionen, den sogenannten Kohn-Sham-Orbitalen, über

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\omega} |\phi_i|^2 \quad (2.29)$$

erhalten werden. Zusätzlich erhält man damit einen Ausdruck für  $T_u[\rho]$

$$T_u[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_i \rangle \quad . \quad (2.30)$$

Bei Kenntnis von  $E_{XC}[\rho]$  ist somit auch die Behandlung von  $T[\rho]$  und  $V_{ee}[\rho]$  möglich. Die Minimierung von  $E[\rho]$  erfolgt nun durch der Variation der Orbitale im Orbitalraum. Anstelle des Erhalts der Teilchenzahl tritt nun die Bedingung der Orthonormalität der Orbitale (Gl. 2.3). Die elektronische Gesamtenergie ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_u[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle - \sum_{A=1}^M \int d\underline{r} \frac{Z_A \rho(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{r}_A|} + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\rho(\underline{r})\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} + E_{XC}[\rho]. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Zu beachten ist die Ähnlichkeit zu den HF-Gleichungen (2.4) in der Form

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\underline{r}) + v_J(\underline{r}) + v_K(\underline{r}) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

mit den Kohn-Sham-Gleichungen. An die Stelle des Austauschpotentials  $v_K$ , beschrieben durch den Austausch-Operator  $\hat{K}$  in den HF-Gleichungen, tritt nun das Austauschkorrelationspotential  $v_{XC}$ .

## 2. Theorie

Für offenschalige Moleküle erhält man analog dem UHF-Verfahren gekoppelte Kohn-Sham-Gleichungen zur Bestimmung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohn-Sham-Orbitale:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}^\alpha(\underline{r})\right) \psi_i^\alpha &= \epsilon_i^\alpha \psi_i^\alpha \\ \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}^\beta(\underline{r})\right) \psi_i^\beta &= \epsilon_i^\beta \psi_i^\beta. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Die Kopplung der Gleichungen ergibt sich über die effektiven Potentiale  $v_{eff}^\alpha$  bzw.  $v_{eff}^\beta$ , welche jeweils Funktionale der  $\alpha$ -Dichte  $\rho^\alpha$  und der  $\beta$ -Dichte  $\rho^\beta$  sind.

Die Kohn-Sham-Gleichungen (2.28) bzw. (2.32) stellen Eigenwertgleichungen dar, in welchen die Operatoren explizit von den Eigenfunktionen abhängen. Wie im HF-Verfahren ist es ein übliches Lösungsverfahren, die Orbitale in einer Basis zu entwickeln und die Gleichungen iterativ bis zur Selbstkonsistenz zu lösen. Es ergeben sich dann zu den Roothaan- bzw. Pople-Nesbet- Gleichungen (Gl. 2.10 bzw. 2.17) im HF-Verfahren analoge Gleichungen, wobei an die Stelle der Austauschsterme nun Austauschkorrelationsterme treten.

In den Kohn-Sham-Gleichungen wird die Kenntnis von  $E_{XC}[\rho]$  vorausgesetzt, um die exakte Grundzustandsenergie und -dichte zu erhalten. Da weder die exakte Form von  $E_{XC}$  für molekulare Systeme bekannt ist, noch ein systematisches Vorgehen zur Verbesserung von  $E_{XC}$  angegeben werden kann, ist man auf heuristische Ansätze zur Modellierung von  $E_{XC}$  angewiesen [17]. Die meisten Näherungsansätze für  $E_{XC}[\rho]$  sind sogenannte lokale Dichte-Approximationen (LDA), in welchen man für  $\epsilon_{XC}$  die Austauschkorrelationsenergie pro Teilchen eines freien Elektronengases mit konstanter Dichte  $\rho(\underline{r})$  ansetzt. Sie sind von der Form [18]:

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] = \int d\underline{r} \epsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \quad (2.33)$$

Zur Modellierung von  $E_{XC}$  wird dieses Funktional in ein Austauschfunktional  $E_X[\rho]$  und ein Korrelationsfunktional  $E_C[\rho]$  zerlegt. In der Praxis werden häufig das Slater-Dirac-Austauschfunktional S [19] und das Vosko-Wilk-Nusair (VWN)-Korrelationsfunktional [20] benutzt. Es zeigte sich an Rechnungen von Atomen, daß diese LDA-Funktionale, im Vergleich mit exakten Werten, abweichende Werte für die Austausch- und Korrelationsenergie liefern [21]. Sogenannte gradientenkoriigierte Funktionale konnten diese Abweichungen verringern. Darunter versteht man solche Funktionale, die neben dem Term in der LDA-Näherung (Gl. 2.33) höhere Terme der Entwicklung von  $E_{XC}$  in Potenzen des Dichtegradienten berücksichtigen. In der Generalized Gradient Approximation (GGA) hat  $E_{XC}[\rho]$  folgende Form

$$E_{XC}[\rho] = \int d\underline{r} \epsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta}) \quad (2.34)$$

mit

$$\gamma_{\sigma\sigma'} = \underline{\nabla}\rho_\sigma \underline{\nabla}\rho_{\sigma'}.$$

In der Regel wird nach dem Term zweiter Ordnung die Entwicklung abgebrochen [21].

### 2.2.1. Die RI- $J$ -Näherung

Der Rechenzeitbedarf ist bei größeren Systemen für die Berechnung des Coloumbteils am größten. Aufgrund der zu berechnenden Vierzentren-Zweielektronenintegrale skaliert die Re-

## 2. Theorie

chenzeit formal mit der vierten Potenz der Systemgröße. Die Berechnung der Austauschkorrelationsenergie skaliert hingegen formal nur mit  $N^3$ .

Der Coulombbeitrag  $E_J$  zur Gesamtenergie lautet

$$E_J = \frac{1}{2} \int \rho(\underline{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \quad (2.35)$$

Dunlap [22] schlug zuerst vor, die Dichte  $\rho(\underline{r})$  in Gleichung (2.35) durch eine Linearkombination von Auxiliar-Basisfunktionen darzustellen:

$$\rho(\underline{r}) \longrightarrow \tilde{\rho}(\underline{r}) = \sum c_\alpha \cdot f(\underline{r}). \quad (2.36)$$

Um die Entwicklungskoeffizienten  $c_\alpha$  zu erhalten, minimiert man folgende positiv-definite Größe

$$\int \int (\rho(\underline{r}_1) - \tilde{\rho}(\underline{r}_1)) \frac{1}{r_{12}} (\rho(\underline{r}_1) - \tilde{\rho}(\underline{r}_2)) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2. \quad (2.37)$$

Dies führt dann zu folgendem linearen Gleichungssystem

$$\underline{S} \cdot \underline{c}_\alpha = \underline{b} \quad (2.38)$$

mit

$$S_{ij} = \int \int \frac{f_i(\underline{r}_1) f_j(\underline{r}_2)}{r_{12}} d\underline{r}_1 d\underline{r}_2$$

$$b_i = \int \int \frac{\rho(\underline{r}_1) f_i(\underline{r}_2)}{r_{12}} d\underline{r}_1 d\underline{r}_2,$$

welches gelöst die gesuchten Entwicklungskoeffizienten  $\underline{c}_\alpha$  ergibt. Die genäherte Coulomb-Energie lautet damit dann

$$E_J = \frac{1}{2} \int \tilde{\rho}(\underline{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2. \quad (2.39)$$

Dieses Näherungsverfahren wird als 'Resolution of the Identity for J' bezeichnet, weil man formal an den Vierzentrenintegralen die Zerlegung der Einheit

$$\langle \mu\nu | \kappa\lambda \rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle \mu\nu | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle^{-1} \langle \beta | \kappa\lambda \rangle \quad (2.40)$$

eingesetzt wurde [23]. Damit erreicht man ein formales Skalenverhalten von  $N^3$ . Für große Moleküle erhält man sogar ein asymptotisches Verhalten von  $N^2$ .

### 2.3. Geometrieoptimierung

Die Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur (Geometrieoptimierung) von Molekülen besteht im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung in der Suche des Minimums der Energiehyperfläche  $E$ , welche eine Funktion der MO-Koeffizienten  $\underline{\underline{C}}$  und der Kernkoordinaten  $\underline{q}$  ist. Notwendige Bedingung für das Vorliegen eines Minimums ist, daß die erste Ableitung  $\underline{g}(\underline{q})$  von  $E$  nach den Kernkoordinaten Null sein muß:

$$dE(\underline{q}, \underline{\underline{C}}) = \underline{g}(\underline{q})d\underline{q} + \frac{\partial E}{\partial \underline{\underline{C}}}d\underline{\underline{C}} = 0 \quad . \quad (2.41)$$

Verwendet man die Orbitalkoeffizienten, welche die oben besprochenen SCF-Verfahren auf HF- sowie DFT-Niveau liefern, so verschwinden die Ableitungen von  $E$  nach  $\underline{\underline{C}}$ . Das Problem der Suche des Minimums von  $E$  reduziert sich auf die Suche von Nullstellen von  $\underline{g}$ .

Alle modernen Methoden der Geometrieoptimierung basieren auf dem Newton-Verfahren [3]:

$$\Delta \underline{q}^{(k)} = - \left( \underline{\underline{H}}^{-1} \right)^{(k)} \cdot \underline{g}^{(k)} \quad (2.42)$$

mit

$k$  : Iterations-Zyklus

$\underline{q}$  : allgemeine Koordinaten

$\underline{\underline{H}}$  : Hesse-Matrix der Energie bezüglich  $\underline{q}$

Bei einer quadratischen Funktion und einer positiv-definiten Hesse-Matrix führt das Newton-Verfahren in einem Schritt zum Minimum. Bei Vorliegen einer allgemeinen Funktion ist das Newton-Verfahren, falls der Startvektor  $\underline{q}^{(0)}$  im Konvergenzbereich liegt, quadratisch konvergent [24]. Außerhalb des Konvergenzradius konvergiert das Newton-Verfahren im allgemeinen nur, wenn eine lineare Suche durchgeführt wird[25]. Das heißt, daß die Richtung des Verschiebungsvektor  $\Delta \underline{q}$  aus Gl. (2.42) akzeptiert, aber die Länge optimiert wird. Die Berechnung der Hesse-Matrix ist zu aufwendig, so daß das Newton-Verfahren nicht zur Anwendung kommt. Es wurden daher Quasi-Newton-Verfahren entwickelt, die sich vom Newton-Verfahren in  $\underline{\underline{H}}$  unterscheiden [25]. Diese Verfahren sind dann nur noch superlinear konvergent, dennoch ist der gesamte Rechenaufwand gegenüber dem Newton-Verfahren geringer [26]. In den Quasi-Newton-Verfahren wird die Inverse der Hesse-Matrix durch eine symmetrische Matrix  $\underline{\underline{F}}^{(k)}$  geeignet approximiert:

$$\Delta \underline{q}^{(k)} = - \underline{\underline{F}}^{(k)} \cdot \underline{g}^{(k)} \quad (2.43)$$

mit

$$\underline{\underline{F}} \approx \underline{\underline{H}}^{-1}$$

Dazu gibt man eine geeignete Startmatrix  $\underline{\underline{F}}^{(0)}$  vor und aktualisiert sie in jedem Optimierungszyklus:

$$\underline{\underline{F}}^{(k+1)} = \underline{\underline{F}}^{(k)} + \Delta \underline{\underline{F}}^{(k)} \quad (2.44)$$

Bei den meisten Quasi-Newton-Verfahren wird folgende Beziehung für die Verbesserung  $\Delta \underline{\underline{F}}^{(k)}$  verwendet [25]

$$\Delta \underline{\underline{F}}^{(k)} = a \underline{u} \cdot \underline{u}^T + b \underline{v} \cdot \underline{v}^T + c \left( \underline{u} \cdot \underline{v}^T + \underline{v} \cdot \underline{u}^T \right) \quad (2.45)$$

mit

$$\underline{u} = \underline{d}^{(k)} = \underline{q}^{(k+1)} - \underline{q}^{(k)}$$

$$\underline{v} = \underline{F}^{(k)} \cdot \underline{y}^{(k)} = \underline{F}^{(k)} \cdot \left( \underline{g}^{(k+1)} - \underline{g}^{(k)} \right)$$

## 2. Theorie

Je nach Wahl der drei Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  können die Quasi-Newton-Verfahren folgendermaßen unterschieden werden:

- Murtagh - Sargent (MS) [27]

$$a = b = -c = \frac{1}{\underline{d}^{(k)T} \cdot \underline{y}^{(k)} - \underline{y}^{(k)T} \cdot \underline{\underline{F}}^{(k)} \cdot \underline{y}^{(k)}}, \quad (2.46)$$

- Davidon-Fletcher-Powell (DFP) [28],[29]

$$a = \frac{1}{\underline{d}^{(k)T} \cdot \underline{y}^{(k)}} \quad (2.47)$$

$$b = -\frac{1}{\underline{y}^{(k)T} \cdot \underline{\underline{F}}^{(k)} \cdot \underline{y}^{(k)}} \quad (2.48)$$

$$c = 0, \quad (2.49)$$

- Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [30], [31], [32], [33]

$$a = \frac{1}{\underline{d}^{(k)T} \cdot \underline{y}^{(k)}} \left( 1 + \frac{\underline{y}^{(k)T} \cdot \underline{\underline{F}}^{(k)} \cdot \underline{y}^{(k)}}{\underline{d}^{(k)T} \cdot \underline{y}^{(k)}} \right) \quad (2.50)$$

$$b = 0 \quad (2.51)$$

$$c = -\frac{1}{\underline{d}^{(k)T} \cdot \underline{y}^{(k)}}. \quad (2.52)$$

Der DIIS-Algorithmus von Pulay [34], [35] (Direct Inversion of the Iterative Subspace) zur Konvergenzbeschleunigung einer SCF-Iteration ist von ihm auf Geometrieoptimierung angepaßt worden [2]. Dabei werden die bereits erzeugten Koordinaten  $\underline{q}$  linear kombiniert, um den besten Vektor, d.h. den Vektor mit dem kleinsten Gradienten, in dem  $m$ -dimensionalen Raum, der durch die bereits erzeugten Koordinatenvektoren aufgespannt wird, zu finden.

### 2.3.1. Optimierung in verschiedenen Koordinatenräumen

Die Geometrieoptimierung kann in verschiedenen Koordinatenräumen durchgeführt werden. Sie kann im Raum der kartesischen oder der internen Koordinaten der entsprechenden Punktgruppe des Moleküls durchgeführt werden. Geometrieoptimierungen im Raum der internen Koordinaten haben die folgenden Vorteile:

- Die internen Koordinaten sind gut an die Physik der Moleküle adaptiert (Bindungsabstände, -winkel etc.), daher sind die Kraftkonstanten relativ gut entkoppelt; es resultiert eine diagonaldominante Kraftkonstantenmatrix.
- Die Anzahl der Freiheitsgrade, die optimiert werden müssen, reduziert sich für nichtlineare Moleküle im Vergleich zu den kartesischen um 6. Die Translations- und Rotationsbewegungen sowie zusätzliche Redundanzen aufgrund der Symmetrie des Moleküls werden von vornherein eliminiert. Dadurch ist u.a. die Konvergenz der Geometrieoptimierung deutlich besser als Optimierung mit kartesischen Koordinaten.

## 2. Theorie

- Die meisten Optimierer - so auch der im TURBOMOLE verwendete Geometrieoptimierer RELAX - brauchen eine geeignete Approximation des Startwertes der Hesse-Matrix (oder deren Inversen). Dieser Startwert der Hesse-Matrix wird im allgemeinen, wie auch im RELAX-Programm, empirisch geschätzt und nach jedem Optimierungszyklus aktualisiert [36]. Diese Abschätzung des Startwertes der Hesse-Matrix kann am besten im Raum der internen Koordinaten erfolgen, weil dort die einzelnen Elemente als z.B. Bindungserweiterung oder Winkeländerung interpretiert werden und so geeignete Werte zugeordnet werden können[3].

Allerdings stehen dem aber auch signifikante Nachteile gegenüber:

- Für sterisch beladene Moleküle ist die Definition der internen Koordinaten aufgrund der Randbedingung schwierig.
- Der gewählte Satz von internen Koordinaten zur Geometrieoptimierung kann großen Einfluß auf die Konvergenz der Optimierung, insbesondere für zyklische Systeme, in welchen die Freiheitsgrade stark gekoppelt sind, haben [3]. Das Problem ist, daß diese Kopplungen im Startwert der Hesse-Matrix nicht vorhanden sind, welche meist diagonaldominant oder sogar nur Diagonalmatrizen sind. Im Laufe der Optimierung werden erst durch die Aktualisierungen der Hesse-Matrix diese Koppelungen eingeführt.
- Aus Sicht der Anwender ist insbesondere für vernetzte oder dreidimensionale, ausgedehnte Moleküle die Generierung eines kompletten, linear unabhängigen Satz von Koordinaten, welche die Symmetrie des Moleküls berücksichtigt, sehr zeitaufwendig. Dieses Problem kann durch redundante interne Koordinate, welche in fast allen Fällen automatisch generiert werden können, umgangen werden [37].

Baker und Hehre [3] zeigten, daß mit einer geeigneten Hesse-Matrix als Startwert, die Geometrieoptimierung im Raum der kartesischen Koordinaten nahezu gleiche Effizienz besitzt wie eine Optimierung im Raum der internen Koordinaten. Sie benutzten dazu eine auf Kraftfeldniveau (Kraftfeld TRIPOS 5.2 [38]) berechnete Hesse-Matrix als Startmatrix für die Geometrieoptimierung (siehe auch dazu Abschnitt 3.2.5). Deren Testsatz bestand aus 20 organischen Molekülen. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Im Raum der internen Koordinaten wird die Anzahl der Geometriezyklen zur Erreichung des Minimums mit einer Kraftfeld Hesse-Matrix als Startwert um durchschnittlich ein bis zwei Zyklen im Vergleich zu einer Einheitsmatrix als Startwert reduziert.
- Eine Optimierung mit kartesischen Koordinaten und einer Kraftfeld Hesse-Matrix reduziert die Zyklenzahl um über 50 %.
- Mit einer Kraftfeld Hesse-Matrix besitzt die Optimierung im Raum der kartesischen Koordinaten ähnliche Konvergenzeigenschaften wie jene mit internen Koordinaten.

Die Idee, die in der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde, besteht darin, mit Hilfe eines sogenannten 'all element' Kraftfeldprogramms [39] für Verbindungen, die Atome des gesamten Periodensystem enthalten, eine Startstruktur und eine Kraftkonstantenmatrix zu berechnen. Die so erhaltene Hesse-Matrix wird dann als Startmatrix für eine Geometrieoptimierung verwendet. Damit kann man die Geometrieoptimierung auch mit kartesischen Koordinaten mit ähnlicher Effizienz wie im Raum der internen Koordinaten durchführen, mit dem Vorteil der Vermeidung der Definition von internen Koordinaten.

## 2.4. Kraftfeld-Methoden

Kraftfeldprogramme gehen davon aus, daß zwischen Atomen eines Moleküls Bindungen existieren und daß zwischen den nicht gebundenen Atomen van der Waals- und elektrostatische Kräfte (sog. nichtbindende Wechselwirkungen) wirken, die sich einfach modellieren lassen. Die Energie eines Moleküls in einer gegebenen Konformation ergibt sich dann als Superposition von Valenzwechselwirkungen ( $E_{val}$ ), welche von der Konnektivität der Atome untereinander abhängen und von nichtbindenden Wechselwirkungen ( $E_{nb}$ ), welche von der Distanz der Atome abhängen [6]:

$$E_{FF} = E_{val} + E_{nb}. \quad (2.53)$$

Eine weitere fundamentale Idee dieser Methoden ist die Annahme, daß Bindungen 'natürliche' Längen und Winkel besitzen, und daß Moleküle ihre Geometrien so einrichten, daß diese natürlichen Werte möglichst gut realisiert werden [5]. So sind zum Beispiel alle C-H Bindungsabstände im Bereich zwischen 106 und 110 pm. Auch die C-H Streckschwingungen sind analog im Bereich von 2900 und 3300  $\text{cm}^{-1}$ , was bedeutet, daß die Kraftkonstanten vergleichbar sind. Auch für andere funktionale Gruppen gilt dies, wie zum Beispiel für den Bindungsabstand ( $\approx 121$  pm) und die Schwingungsfrequenz ( $\approx 1700$   $\text{cm}^{-1}$ ) der Carbonyl-Gruppe [39].<sup>1</sup> In Molekülen, welche nicht alle natürlichen Größen erreichen können, wird die lokale Geometrie in voraussagbarer Art deformiert. Dabei wird eine Spannungsenergie aufgebaut, die berechnet werden kann. Die Geometrie wird sich nun so einstellen, daß die Summe aller Spannungsenergien minimal wird und in möglichst viele kleine Komponenten auf das Molekül verteilt wird.

Für die Berechnung dieser Spannungsenergie wird das Kraftfeld eines Moleküls in eine Summe von mechanischen Modellkräften zerlegt [5]. Die Spannungsenergie  $E_{FF}$  wird dann in allen Kraftfeldprogrammen aus der Summe folgender Terme berechnet [39]:

$$E_{FF} = \underbrace{E_B^{ges} + E_A^{ges} + E_T^{ges} + E_I^{ges} + E_{Cross}^{ges}}_{E_{val}} + \underbrace{E_{vdW}^{ges} + E_{El}^{ges}}_{E_{nb}} \quad (2.54)$$

mit

- $E_B^{ges}$  : Bindungslängendeformationsenergie (Bindungsterme)
- $E_A^{ges}$  : Bindungswinkeldeformationsenergie (Winkelterme)
- $E_T^{ges}$  : Energie einer Rotation um eine J-K Bindung  
in einer Atomsequenz I-J-K-L (Torsionsterme)
- $E_I^{ges}$  : Energie einer Inversionsbewegung eines Atoms,  
welches an genau drei andere Atomen gebunden ist (z.B.  $\text{NH}_3$ ) (Inversionsterme)
- $E_{Cross}^{ges}$  : Energie von sogenannten Kreuztermen, wie z.B. zwischen  $E_B$  und  $E_A$
- $E_{vdW}^{ges}$  : Van der Waals-Wechselwirkungsenergie (nichtbindende vdW-Terme)
- $E_{El}^{ges}$  : Elektrostatische Wechselwirkungsenergie (nichtbindende elekt. Terme)

Diese Zerlegung in einzelne Beiträge entspricht der Tatsache, daß die Energien (Frequenzen) der Kräfte stark unterschiedlich sind und daß dadurch die lokalen Oszillatoren weitgehend entkoppelt sind[5].

---

<sup>1</sup>Das ist die Basis der organischen Chemie, welche sich mit Molekülen beschäftigt, die aus verschiedenen funktionellen Gruppen aufgebaut sind, die sich in unterschiedlichen Molekülen sehr ähnlich verhalten.

## 2. Theorie

Die verschiedenen Kraftfeldprogramme unterscheiden sich hauptsächlich in drei Punkten [39] und zwar

- in der funktionellen Form für jeden Energieterm
- in der Anzahl der berücksichtigten Kreuzterme, sowie
- in der Art der Information, die für die Parametrisierung benutzt wird.

Große Fortschritte wurden in den letzten 30 Jahren erzielt, Strukturen einer Vielzahl von Substanzklassen auf Kraftfeldniveau akkurat zu berechnen. Die Kraftfeldprogramme MM3 von Allinger et. al.[40], AMBER von Weiner et. al.[41] oder CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics) von Karplus et. al.[42] sind klassische Kraftfeldprogramme, welche für unterschiedliche Substanzklassen parametrisiert wurden und für diese Verbindungen angewandt werden. So findet z.B. CHARMM Anwendung bei der Berechnung von Proteinen [39].

### 2.4.1. Kraftfelder bei Übergangsmetall-Verbindungen

Die Zuordnung der geeigneten, funktionellen Form zur Beschreibung der einzelnen Energierterme sowie der entsprechenden Kraftfeldparameter ist für Übergangsmetallcluster schwierig [39]. Die Bindungsvielfalt ist bei Metallen viel größer als bei organischen Molekülen. Daneben existieren noch weitere Probleme bei der Berechnung der Struktur eines Übergangsmetall-Komplexes:

- Für eine gegebene Anzahl von Liganden ist mehr als nur eine geometrische Anordnung möglich. Bei der Koordinationszahl (KOZ) von 4 ist eine tetraedrale sowie eine quadratisch planare Struktur zu erwarten; bei KOZ von 5 ist eine quadratisch-planar oder eine trigonale Bipyramide möglich.
- Bei  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , welches trigonal bipyramidal in der Gasphase ist, muß das Bindungswinkeldeformationspotential drei mögliche Energieminima bei  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  sowie  $180^\circ$  besitzen. Dies zeigt, daß eine einfache Taylorentwicklung um **einen** 'natürlichen' Winkel nicht adäquat zur Beschreibung ist.
- Die Energiekosten für eine Bindungslängen- oder -winkeländerung sind in einem Übergangsmetallkomplex viel geringer als z.B. einem organischen Molekül. Dies spiegelt sich in den Phänomenen Pseudo-Rotation, Ligandenaustauschprozesse sowie große Strukturänderungen bei Ligandenaustausch wider. Abweichungen bis zu  $30^\circ$  vom 'natürlichen' Winkel bei Einführung eines sterisch anspruchsvollen Liganden sind keine Seltenheit. Als weiteres Beispiel sei der Trans-Effekt [43] angeführt. Dabei kann sich der Bindungsabstand des gegenüberliegenden Liganden um bis zu 20 pm ändern.
- Ein weiteres Problem ist das Fehlen einer wohldefinierten Zweizentren-Zweielektronen Bindung wie zum Beispiel bei der Koordination eines Olefins an ein Metallzentrum oder in den Metallocenen.

Dennoch wurden Kraftfeld-Methoden erfolgreich auf Übergangsmetall-Verbindungen angewandt, so z.B. auf Konformationanalysen von Chelat-Ringen [44], auf Analysen von Franck-Condon Faktoren in Elektronentransfer-Reaktionen [45], auf Strukturanalyse von Metall-Metall Mehrfach-Bindungen [46] sowie auf Simulationen der Liganden Anordnung in Metallclustern [47]. Landis et. al [6] entwickelten ein Kraftfeldprogramm SHAPES, welches eine

## 2. Theorie

gute Beschreibung von idealisierten Strukturen wie z.B. trigonal-bipyramidal, quadratisch-planar, oktahedral und quadratisch-pyramidal liefert. So wurden z.B. die Strukturen von verschiedenen quadratisch-planaren Rhodium-Komplexen bis auf  $0.2 \text{ \AA}$  in den Bindungslängen und  $3^\circ$  in den Bindungswinkeln berechnet. Rappé et. al. [7] entwickelten 1992 das 'Universal Force Field' (UFF), welches die Elemente des gesamten Periodensystems abdeckt. In der jetzigen Version kann es nicht zur Vorhersage von Energiedifferenzen benutzt werden [48], aber Geometrien werden qualitativ richtig berechnet [39]. Es folgt nun eine kurze Beschreibung des UFF, welche sich im wesentlichen an der Veröffentlichung von Rappé [7] orientiert.

### 2.4.2. Das Kraftfeldprogramm UFF

Die grundlegende Idee des UFF ist die Ableitung von di-, tri- und tetra-atomaren Parametern (für  $E_B$ ,  $E_A$  bzw.  $E_T$ ) aus atomaren Eigenschaften wie Ionisierungspotential, Atomradius, Elektronegativität, Polarisierbarkeit. Die Basis des UFF sind die Atomtypen, welche einen Satz von Atomparametern wie z.B. Hybridisierung, enthalten. Folglich ist für jede Hybridisierung des C-Atoms ein eigener Atomtyp zu definieren. Es sind insgesamt 126 Atomtypen im UFF definiert. Es können mit UFF Verbindungen, die aus Atomen des gesamten Periodensystems bestehen, berechnet werden. Solche Kraftfelder werden als 'all element' Kraftfelder bezeichnet [39]. Die Genauigkeit z.B. der berechneten Struktur ist im Vergleich mit Kraftfeldern, die nur für eine bestimmte Substanzklasse parametrisiert sind, geringer; dafür erhält man für einen großen Substanzklassenbereich qualitativ richtige Strukturen [39],[49].

Der Energieausdruck für ein bestimmtes Molekül im UFF setzt sich nach Gleichung (2.53) aus Bindungs- und Nichtbindungstermen zusammen. Die Valenzwechselwirkungen stellen sich als Summe nach Gleichung (2.54) von  $E_B$ ,  $E_A$ ,  $E_T$  und  $E_I$  und die nichtbindenden Wechselwirkungen als Summe von  $E_{vdW}$  und  $E_{El}$  dar:

$$E_{UFF} = \sum^{N_B} E_B + \sum^{N_A} E_A + \sum^{N_T} E_T + \sum^{N_I} E_I + \sum^{N_{nb}} E_{vdW} + \sum^{N_{nb}} E_{El} \quad (2.55)$$

Es werden also keine Kreuzterme berücksichtigt. Die funktionelle Form der Ausdrücke haben die im Schema (2.56) skizzierte Form:

## 2. Theorie

$$\begin{aligned}
 E_{UFF} &= \sum^{N_B} \frac{1}{2} \cdot K_{IJ} \cdot (r - r_{IJ})^2 \\
 &+ \sum^{N_A} \left\{ \begin{array}{ll} K_{IJK} \cdot (1 - \cos \theta) & : \text{linearer Fall} \\ \frac{K_{IJK}}{9} (1 - \cos(3\theta)) & : \text{trigonal planarer Fall} \\ \frac{K_{IJK}}{16} (1 - \cos(4\theta)) & : \text{quadratisch planarer Fall} \\ \frac{K_{IJK}}{16} (1 - \cos(4\theta)) & : \text{oktaedrischer Fall} \\ K_{IJK} \cdot (C_0^A + C_1^A \cos \theta + C_2^A \cos(2\theta)) & : \text{allgemeiner Fall} \end{array} \right. \\
 &+ \sum^{N_T} \frac{1}{2} \cdot V_\phi \cdot (1 - \cos(n\phi_0) \cos(n\phi)) \\
 &+ \sum^{N_I} V_\omega \cdot (C_0^I + C_1^I \cos \omega + C_2^I \cos 2\omega) \\
 &+ \sum^{N_{nb}} D_{IJ} \cdot \left( -2 \left( \frac{x_{IJ}}{x} \right)^6 + \left( \frac{x_{IJ}}{x} \right)^{12} \right) \\
 &+ \sum^{N_{nb}} \frac{q_I \cdot q_J}{\epsilon \cdot x}
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

Die Fourierkoeffizienten  $C_0^A, C_1^A, C_2^A$  der Winkelterme werden als Funktion des 'natürlichen' Winkels  $\theta_0$  berechnet:

$$C_2^A = \frac{1}{4 \sin^2 \theta_0} \tag{2.57}$$

$$C_1^A = -4 \cdot C_2^A \cos \theta_0 \tag{2.58}$$

$$C_0^A = C_2^A (2 \cos^2 \theta_0 + 1) \tag{2.59}$$

Dabei sind

$N_B, N_A, N_T, N_I, N_{nb}$  : Die Anzahl der Bindungsterme, Winkelterme, Torsionsterme, der Inversionsterme sowie der nichtbindenden Wechselwirkungsterme

$K_{IJ}, K_{IJK}$  : Kraftkonstanten der Bindungs- bzw. Winkelterme

$r, r_{IJ}$  : Bindungs- bzw. 'natürlicher' Bindungsabstand zweier Atome

$\theta, \theta_0$  : Winkel bzw. 'natürlicher' Winkel zwischen den Atomen I-J-K

$C_0^A, C_1^A, C_2^A$  : Koeffizienten der Fourierentwicklung für die Bindungsterme

$\phi, \phi_0$  : Torsions- bzw. 'natürlicher' Torsionswinkel einer Atomsequenz I-J-K-L

$V_\phi$  : Höhe der Torsionsbarriere

$n$  : Periodizität des Torsionspotential

$\omega$  : Inversions- oder out-of-plane-Winkel einer Sequenz I-J-K-L am Atom I

$V_\omega$  : Höhe der Inversionsbarriere

$C_0^I, C_1^I, C_2^I$  : Koeffizienten der Fourierentwicklung für die Inversionsterme

## 2. Theorie

- $x, x_{IJ}$  : Abstand bzw. 'natürlicher' Abstand zweier nicht gebundener Atome
- $D_{IJ}$  : Potentialtiefe des Lennard-Jones Potentials
- $q_I, \epsilon$  : Partialladung des Atoms I bzw. Dielektrizitätskonstante.

Das Morse-Potential liefert zwar eine realistischere Beschreibung des Bindungspotential als das harmonische Potential (Gl. 2.56), hat aber auch den folgenden Nachteil. In vielen Anwendungen ist die Startgeometrie weit von der Zielgeometrie entfernt; im Falle des Morse-Potentials wären die Rückstellkräfte für großen Bindungsabstand klein, so daß die Geometrieoptimierung schlecht konvergieren würde. Für das harmonische Potential gilt dies nicht. In der Implementation des Kraftfeldprogramms UFF im Programmsystem TURBOMOLE wird daher standardmäßig das harmonische Potential genutzt. Der 'natürliche' Bindungsabstand  $r_{IJ}$  setzt sich aus der Summe der Einfachbindungsradien der Atome  $I$  und  $J$ , einem Bindungsordnungskorrekturterm  $r_{BO}$  nach Pauli [50] sowie einem Term zur Korrektur der Elektronegativität  $r_{EN}$  nach O'Keefe und Brese[51] zusammen:

$$r_{IJ} = r_I + r_J + r_{BO} - r_{EN}. \quad (2.60)$$

Die elektronischen Effekte bei Übergangsmetall-Verbindungen, wie der oben erwähnte Trans-Effekt oder die  $\sigma$ -Hinbindung und  $\pi$ -Rückbindung bei Carbonyl-Komplexen [43], werden im UFF durch die entsprechende Wahl der Bindungsordnung (BO) berücksichtigt. So wird der Trans-Effekt durch eine gebrochene BO von 1.5 berücksichtigt. Beim Bindungs-Synergieeffekt in den Carbonyl-Komplexen wird die BO zwischen Metallatom und C-Atom auf 2 gesetzt [52]. Die Kraftkonstante  $K_{IJ}$  der Bindungsterme folgt aus der Regel von Badgers [53] in der Verallgemeinerung von Halgren [54]:

$$K_{IJ} = \frac{Z_I \cdot Z_J}{r^3} \quad (2.61)$$

mit

- $r$  : Abstand der beiden Atome
- $Z_I$  : Effektive Atomladung, welche aus Anpassungen an zweiatomigen Molekülen ermittelt werden.

Winkelterme werden im UFF durch eine Fourierkosinusreihe beschrieben, weil damit große Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage beschrieben werden können. Ferner erlaubt dieser Energieausdruck eine ausreichende Flexibilität, um physikalische Randbedingungen durch geeignete Wahl der Fourierkoeffizienten zu erfüllen. Um zu dem Ausdruck für den allgemeinen Fall zu kommen, werden die Hydride der 6. Hauptgruppe als Referenz genommen. In diesen Hydriden werden die p-Orbitale zur Bindungsbildung benutzt, welches zum Bindungswinkel von  $90^\circ$  führt und damit zu dem  $\cos(2\theta)$ -Term. Im Wassermolekül wird durch die Pauli-Repulsion der Wasserstoffe der Winkel auf  $104.5^\circ$  aufgeweitet. Diese Abstoßung wird bei  $0^\circ$  maximal und bei  $180^\circ$  minimal, welches zu dem  $\cos\theta$ -Term (Koeffizient  $C_1^A$  ist negativ) führt. Für Wasser z.B. muß die Energie für  $\theta = 104.5^\circ$  ein Minimum und für  $\theta = 180^\circ$  ein Maximum haben. Die Terme für die idealisierten Strukturen (linear, trigonal-planar, quadratisch-planar, oktahedral) entsprechen exakt den Termen, welche im Programm SHAPES [6] benutzt werden. Die Kraftkonstante  $K_{IJK}$  der Winkelterme folgt wie bei den Bindungstermen aus der Verallgemeinerung der Badgers Regel [54]:

$$K_{IJK} = \frac{Z_I \cdot Z_K}{r_{IK}^5} \left[ 3 \cdot r_{IK} r_{JK} (1 - \cos^2 \theta_0) - r_{JK}^2 \cos \theta_0 \right] \quad (2.62)$$

## 2. Theorie

mit

- $r_{IK}, r_{JK}$  : Abstand der entsprechenden Atome
- $\theta_0$  : 'Natürlicher' Winkel der Atomsequenz I-J-K  
mit J an der Spitze des Winkels
- $K_{IJK}$  : Kraftkonstante einer Atomsequenz I-J-K
- $Z_I, Z_K$  : Effektive Atomladungen (siehe auch Gl. (2.61)).

Die Torsionsterme für zwei Bindungen I-J und K-L, welche um eine gemeinsame Bindung J-K verbunden sind, werden durch eine Fourierkosinusreihe (siehe Gl. (2.56)) beschrieben. Dabei werden  $K_{IJKL}$  und die Fourierkoeffizienten durch die Rotationsbarriere  $V_\phi$ , die Periodizität des Potentials  $n$  und den Gleichgewichtswinkel  $\phi_0$  bestimmt werden. Für eine gegebene Zentralbindung J-K werden alle Torsionen über dieser Bindung mit einer Torsionsbarriere, welche durch die Anzahl der Torsionen dividiert ist, berücksichtigt. Die Periodizitäten und Energieminima sind genau gleich jenen aus dem DREIDING Kraftfeld [55]. Es werden sieben verschiedene Sätze von Rotationsbarrieren, Periodizitäten und 'natürliche' Torsionswinkel für die verschiedenen auftretenden Torsionen in einem Molekül berücksichtigt.

Der Inversionsterm ist in allen Fällen nötig für Atome, die genau an drei Atome gebunden sind und planare oder fast planare Koordination besitzen. Zum Beispiel reichen beim planaren Molekül Ethen die Winkelterme nicht aus, um die Atome in die Ebene zu bringen. Auch bei Ammoniak wird die Inversionsbarriere nur mit Hilfe der Winkelterme nicht richtig beschrieben [55]. Daher wird ein expliziter Vierkörper Energieterm eingeführt. Im UFF werden Inversionsterme als Fourierkosinusreihe beschrieben (Gl. (2.56)). Der  $\cos(2\omega)$ -Term liefert für  $\omega = 90^\circ$  ein Minimum und für  $\omega = 0^\circ$  ein Maximum, welches  $\text{PH}_3$  richtig beschreibt. Der  $\cos\omega$ -Term liefert für  $\omega = 0^\circ$  ein Minimum und für  $\omega = 180^\circ$  ein Maximum, da der Koeffizient  $C_2^I$  immer negativ ist. Das wäre zur Beschreibung des Ethens geeignet. Durch Linearkombinationen dieser Terme können alle dazwischenliegenden Fälle beschrieben werden. Die Fourierkoeffizienten sind für Kohlenstoff  $C_0^I = 1$ ,  $C_2^I = -1$ ,  $C_3^I = 0$ . Für N bzw. P, As, Sb und Bi wurden die Fourierkoeffizienten aus den bekannten Strukturen der entsprechenden Hybride abgeleitet (für  $\text{BiH}_3$  wurde eine extrapolierte Struktur genommen). Die Kraftkonstanten  $K_{IJKL}$  wurden so gewählt, daß sie die experimentell beobachtete Inversionsbarriere von Ethen und  $\text{NH}_3$  wiedergeben. Für Verbindungen mit den übrigen Elementen wird die Inversionsbarriere zu Null gesetzt.

$E_{vdW}$  (Gl. 2.56) beschreibt die Wechselwirkung zweier nicht gebundener Atome mit Hilfe eines Lennard-Jones 6-12 Ausdrucks. Der Lennard-Jones 6-12 Ausdruck wird aufgrund seiner numerischen Stabilität für kleine Abstände bevorzugt gegenüber der exponentiellen Form des Abstoßungsterms

$$E_{vdW} = Ae^{-Bx} - \frac{C}{x^6}. \quad (2.63)$$

Die Potentialtiefe  $D_{IJ}$  sowie der 'natürliche' Atomabstand  $x_{IJ}$  von  $I$  und  $J$  erhält man aus den Atomparametern mit Hilfe von Kombinationsregeln. So ergibt sich  $x_{IJ}$  aus dem arithmetischen Mittel der atomaren van-der-Waals Radien  $x_I$

$$x_{IJ} = \frac{x_I + x_J}{2}. \quad (2.64)$$

$D_{IJ}$  ergibt sich aus dem geometrischen Mittel der atomaren van-der-Waals Energien  $D_I$

$$D_{IJ} = (D_I \cdot D_J)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.65)$$

## 2. Theorie

Der Ausdruck der elektrostatischen Wechselwirkung  $E_{El}$  (Gl. 2.56) ist ein Coulomb-Gesetz mit dem Wert für die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  für das Vakuum ( $\epsilon = 1$ ). Die Partialladungen  $q_I$  und  $q_J$  der Atome I und J hängen von der Geometrie des Moleküls ab und werden nach dem Charge Equilibration Modell (QEq) von Rappé et. al. [11] berechnet (siehe 2.4.3). Die Partialladungen werden so bestimmt, daß sich die Elektronegativitäten der Atome im Molekül ausgleichen.

### 2.4.3. Das Charge Equilibration Modell (QEq)

Die Bestimmung von Partialladungen für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen ist eine der schwierigsten Aufgaben bei der Entwicklung von Kraftfeld-Modellen, weil die Partialladungen keine beobachtbaren Größen darstellen [56].

Sanderson formulierte 1952 das Prinzip sich im Molekülverband ausgleichender Elektronegativitäten (EN), welche von Parr et. al. im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ausgebaut wurde [56]. Rappé entwickelten aus dieser Idee 1991 das Charge Equilibration Modell (QEq) [11], welches im folgenden nun kurz beschrieben werden soll.

Die Gesamtenergie  $E$  des Moleküls mit  $N$  Atomen kann man als Summe von ein- und zweizentren Beiträgen beschreiben:

$$E = \sum_I^N E_I + \frac{1}{2} \sum_I^N \sum_J^N E_{IJ}. \quad (2.66)$$

Nimmt man an, daß die atomaren Energien  $E_I$  kontinuierliche, differenzierbare Funktionen der atomaren Partialladungen  $q_I$  sind, so läßt sich  $E_I$  in eine Taylor-Reihe um  $q_I=0$  entwickeln, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird:

$$E_I = E_I^0 + q_I \left( \frac{\partial E_I}{\partial q_I} \right)_0 + \frac{1}{2} q_I^2 \left( \frac{\partial^2 E_I}{\partial q_I^2} \right)_0. \quad (2.67)$$

Die Zweizentrenterme  $E_{IJ}$  (Gl. (2.66)) werden als Coulomb-Wechselwirkungen der Partialladungen  $q_I$  und  $q_J$  formuliert

$$E_{IJ} = q_I q_J J_{IJ}. \quad (2.68)$$

Mit der atomaren Elektronegativität  $\chi_I^0$  des Atoms I

$$\chi_I^0 = \left( \frac{\partial E}{\partial q_I} \right)_0 \quad (2.69)$$

und der Selbstwechselwirkung  $J_{II}$

$$J_{II} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial q_I^2} \right)_0 \quad (2.70)$$

ergibt sich somit die Elektronegativität  $\chi_I$  des Atoms I im Molekül zu

$$\chi_I = \frac{\partial E}{\partial q_I} = \chi_I^0 + \sum_J^N q_J J_{IJ}, \quad (2.71)$$

wobei die Terme  $J_{II}$  und  $J_{IJ}$  formal zusammengefaßt wurden. Mit der Forderung, daß sich die Elektronegativitäten der Atome im Molekül ausgleichen

$$\chi_1 = \chi_2 = \chi_3 = \dots = \chi_N \quad (2.72)$$

## 2. Theorie

und der Nebenbedingung, daß die Summe der Partialladungen die Ladung des Moleküls  $q_{\text{Tot}}$  ist, ergibt sich folgendes lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Partialladungen  $\underline{q}$

$$\underline{\underline{C}} \cdot \underline{q} = \underline{d}. \quad (2.73)$$

Dabei sind

$$\underline{\underline{C}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ J_{21} - J_{11} & J_{22} - J_{12} & \cdots & J_{2N} - J_{1N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ J_{N1} - J_{11} & J_{N2} - J_{12} & \cdots & J_{NN} - J_{1N} \end{pmatrix} \quad (2.74)$$

und

$$\underline{d} = \begin{pmatrix} q_{\text{Tot}} \\ \chi_1^0 - \chi_2^0 \\ \vdots \\ \chi_1^0 - \chi_N^0 \end{pmatrix}. \quad (2.75)$$

Das Gleichungssystem (2.73) kann also bei Kenntnis der Coulomb-Integrale  $J_{IJ}$  aufgestellt werden, da die atomaren Elektronegativitäten  $\chi^0$  sowie die Selbstwechselwirkungspotentiale  $J_{II}$  aus atomaren Größen berechnet werden können.

Das Coulomb-Wechselwirkungspotential  $J_{IJ}$  der Atome I und J kann nicht durch die Wechselwirkung zweier Punktladungen beschrieben werden, da dies bei kleinen Abständen  $R$  von I und J zu falschen Werten des Potentials führt. Ursache ist die Überlappung der atomaren Ladungsverteilungen und daraus folgt, daß das Coulombpotential für  $R \rightarrow 0$  gegen einen endlichen Wert  $J_{IJ}^0$  strebt:

$$J_{IJ}^0 = \lim_{R \rightarrow 0} J_{IJ}(R). \quad (2.76)$$

Daher wird das Coulomb-Potential  $J_{IJ}$  durch die Wechselwirkung zweier räumlich ausgedehnter Ladungsdichten  $\rho_I^{(n)}$ , welche durch normierte s-Slaterfunktionen ausgedrückt werden

$$\rho_I^{(n)} = N_I r_I^n e^{2\alpha r_I} \quad (2.77)$$

mit

$$N_I = \frac{(2\alpha)^{n+3}}{4\pi(n+2)!} \quad : \quad \text{Normierungskonstante}$$

$r_I$  : Abstand zum Atomkern

$n = 0, 2, 4, \dots$

$\left(\frac{n}{2}\right) + 1$ : Periode des Atoms I

$\alpha$  : Valenzorbitalexponent, welcher sich aus dem Kovalenzradius  $R_I$  und der Periode  $n$  des Atoms I ergibt,

beschrieben ( $R$  ist der Abstand der Kerne I und J):

$$J_{IJ}^{(n_I, n_J)}(R) = \int \int \rho_I^{(n_I)}(\underline{r}_{I,1}) \frac{1}{|\underline{r}_{12}|} \rho_J^{(n_J)}(\underline{r}_{J,2}) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2. \quad (2.78)$$

Setzt man nun in Gl. (2.78) den Ausdruck für  $\rho_I^{(n)}$  (Gl. (2.77)) ein, so läßt sich das Integral in elliptischen Koordinaten geschlossen lösen (siehe dazu auch [57]) und es ergibt sich für

## 2. Theorie

$J_{IJ}^{(n_I, n_J)}$  folgender allgemeiner Ausdruck ( $\alpha \neq \beta$ ):

$$J_{IJ}^{(n_I, n_J)}(R) = \left(\frac{1}{2}\right)^{(n_I+n_J)} \frac{(2\alpha)^{(n_I+3)}(2\beta)^{(n_J+3)}}{16\pi^2(n_I+2)!(n_J+2)!} \left(\frac{d}{d\alpha}\right)^{n_I} \left(\frac{d}{d\beta}\right)^{n_J} I(\alpha, \beta, R) \quad (2.79)$$

mit

$$I(\alpha, \beta, R) = \frac{1}{R} \left( \frac{\pi^2}{\alpha^3\beta^3(\alpha^2 - \beta^2)^3} \right) [K(\alpha, \beta) - L(\alpha, \beta, R) + M(\alpha, \beta, R)]$$

$$K(\alpha, \beta) = \alpha^6 - \beta^6 + 3\alpha^2\beta^4 - 3\alpha^4\beta^2$$

$$L(\alpha, \beta, R) = (3\alpha^2\beta^4 - \alpha\beta^6R + \alpha^3\beta^4R - \beta^6) e^{-2\alpha R}$$

$$M(\alpha, \beta, R) = (3\alpha^2\beta^4 - \alpha^6\beta R + \alpha^4\beta^3R - \alpha^6) e^{-2\beta R}.$$

Aus Abbildung 2.1 kann man entnehmen, daß sich die Potentiale für  $n = 2$  und  $n = 3$  nicht mehr stark unterscheiden. Der Unterschied zwischen  $n = 2$  und  $n = 6$  ist noch geringer. So beträgt z.B. die Partiaalladung des Cs-Atoms im CsI 0.763, wenn man für die Periode des Cs  $n=6$  wählt. Führt man die gleiche Rechnung mit  $n=2$  durch, so ergibt sich der Wert der Partiaalladung zu 0.782. Daher sind in der UFF-Implementation im TURBOMOLE-Programmsystem [12] die Fälle  $n=1$  und  $n=2$  programmiert.

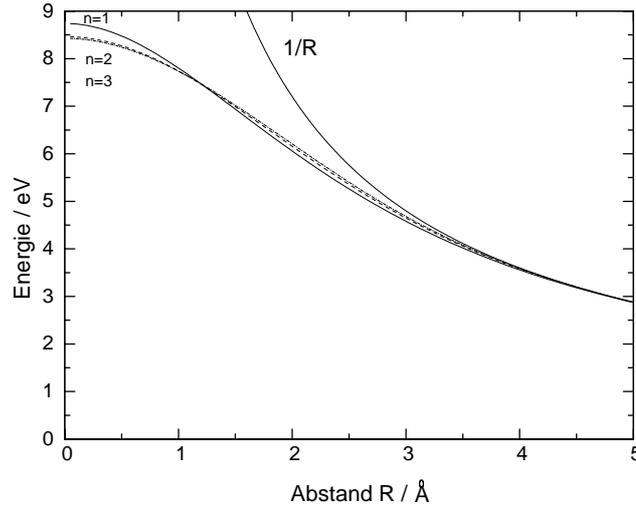


Abbildung 2.1.: Coulomb-Wechselwirkung  $J_{IJ}(R)$  für 1s-3s Slaterfunktionen ( $n=1-3$ ) für den Kovalenzradius  $R_I$  von Kohlenstoff ( $R_I=0.759$  Å). Außerdem ist die Coulomb-Wechselwirkung für Punktladungen eingetragen ( $1/R$ ).

Beim H-Atom ist die molekulare EN viel geringer als die atomare. Daher wird der Valenzorbital-exponent  $\alpha$  als Funktion der Partiaalladung des H-Atoms gewählt:

$$\alpha_{\text{H}}(q_{\text{H}}) = \alpha_{\text{H}}^0 + q_{\text{H}}, \quad (2.80)$$

und damit wird auch die Selbstwechselwirkung  $J_{\text{HH}}$  eine Funktion der Partiaalladung

$$J_{\text{HH}}(q_{\text{H}}) = \left(1 + \frac{q_{\text{H}}}{\alpha_{\text{H}}}\right) J_{\text{HH}}^0. \quad (2.81)$$

## 2. Theorie

Die Werte für  $\alpha_{\text{H}}^0$  und  $J_{\text{HH}}^0$  werden aus einer Anpassung für fünf Moleküle (HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> und LiH), für welche die Dipolmomente bekannt sind, gewonnen.

### Validierung der Implementation

Um die Implementation des QEq-Modells im Programmsystem TURBOMOLE zu validieren, wurden die Alkali-Metall-Verbindungen aus [11] nachgerechnet. Es konnten die in der Veröffentlichung publizierten Partiaalladungen reproduziert werden. Dagegen konnten die Partiaalladungen der Wasserstoff-Verbindungen (Tabelle III in [11]) nur bis auf rund 5 % wiedergegeben werden. Allerdings stimmen die Partiaalladungen, welche man mit der UFF-Implementation aus GAUSSIAN98 [58] erhält, exakt mit jenen aus der TURBOMOLE-Implementation überein. Die naheliegendste Ursache für die Abweichung zu den publizierten Werten [11] ist ein Fehler in der Implementation von Rappé et. al. [11].

#### 2.4.4. Genauigkeit des UFF-Kraftfelds

Das UFF-Kraftfeld berechnet korrekt die Strukturen von ungespannten, unverzweigten Alkanen, Alkenen, Silanen, gesättigten Ethern, gesättigten Amininen, Phosphanen, aromatischen Systemen sowie von Verbindungen, die unkonjugierte Mehrfachbindungen enthalten, wie Nitrile, Ketone und Imine. In diesen Fällen werden Bindungswinkel bis auf 3° und Bindungsabstände bis auf 2 pm richtig vorhergesagt [49]. Im Vergleich dazu besitzen die speziell für organische Moleküle parametrisierten Kraftfelder MM2/3 [40] einen Fehler bei den Bindungsabständen von ca. 1 pm. Vierringe, Fünfringe oder verzweigte Kohlenwasserstoffe sowie aromatische Ether werden mit Fehler von ca. 3 pm im Bindungsabstand und bis zu 10° im Bindungswinkel [49] berechnet. Der Si-Si Bindungsabstand im Disilan wird nur bis auf 10 pm richtig wiedergegeben [49]. Die Berechnung der Strukturen von sekundären- und tertiären Halogen-Kohlenwasserstoffen erfolgt mit einem Fehler von bis zu 8 pm, außerdem wird der Bindungsabstand von C-X (X=Halogen) in vinylicischen oder aromatischen Systemen um ca. 10 pm überschätzt [49]. UFF ist damit nicht adäquat zur Beschreibung von konjugierten Mehrfachbindungen, wie z.B. in den Oximen. Ebenfalls wird die Struktur von N-, O- und S-Heteroaromaten nicht gut wiedergegeben. In diesen Fällen sind die Fehler in den Bindungslängen ca. 8 pm und in den Bindungswinkel ca. 5° [49].

Für Hauptgruppen-Verbindungen sind die Fehler größer als in typischen organischen Molekülen [49]. Dort wird der C-X-Bindungsabstand (X=Halogen) zwar gut reproduziert, aber Bindungsabstände in polaren, kovalenten Bindungen werden im allgemeinen mit einem Fehler von bis zu 5 pm wiedergegeben. Der Fehler der Bindungslängen in Fällen, in denen mehrere elektronegative Substituenten an ein elektropositives Zentrum gebunden sind, beträgt bis zu 10 pm [49]. Bindungswinkel werden im allgemeinen bis auf 5° richtig reproduziert, obwohl bei elektropositiven Zentren mit mehreren elektronegativen Liganden regelmäßig Fehler von bis zu 14 ° beobachtet werden [52].

Der Fehler in der Berechnung der Struktur von Übergangsmetall-Verbindungen mit dem UFF ist in der gleichen Größenordnung wie bei den Hauptgruppen Elementverbindungen [49]. Polare, kovalente Bindungen werden im allgemeinen mit einem Fehler von bis zu 5 pm berechnet. Größere Fehler treten bei Übergangsmetall-Ligand Bindungen mit einer  $\pi$ -Rückbindung auf. Dort betragen die Abweichungen 15 pm und mehr. Bindungswinkel werden mit einem Fehler

## 2. Theorie

von  $8^\circ$  berechnet.

Dennoch sind die Strukturparameter genauer verglichen mit jeder anderen universellen Methode gleichen Aufwands (z.B. dem DREIDING Kraftfeld [55]). Die Informationen bezüglich der Struktur und der Hesse-Matrix, welche man mit Hilfe von UFF gewinnt, sind eine nützliche Hilfe bei der Berechnung von großen Systemen mit *ab initio* Verfahren (siehe dazu Kapitel 4). In Kapitel 3 wird gezeigt, daß mit einer UFF berechneten Hesse-Matrix als Startwert die Geometrieoptimierung mit kartesischen Koordinaten nahezu gleiche Konvergenz besitzt wie mit internen Koordinaten.

### 3. Einfluß von $\underline{H}^{UFF}$ auf die Konvergenz der Geometrieoptimierungen

Um den Einfluß einer berechneten Kraftfeld-Kraftkonstantenmatrix  $\underline{H}^{UFF}$  als Startwert für die Geometrieoptimierung auf die Konvergenz einer solchen zu untersuchen, wurden 46 Moleküle berechnet. Der Testsatz umfaßt Verbindungen mit verschiedenen Typen der chemischen Bindung, welche Atome aus nahezu dem ganzen Periodensystem enthalten. Die Moleküle wurden in drei verschiedene Substanzklassen, nämlich Hauptgruppenelement-Verbindungen, Übergangsmetall-Verbindungen und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, eingeteilt, für welche die Konvergenzeigenschaften getrennt untersucht werden. Die Strukturen sind im Anhang B.1, C.1 und D.1 dargestellt. Die Moleküle mit wenigen Atomen (Anzahl der Atome kleiner als 5), wie z.B.  $\text{Ag}_4$ , dienen zur Überprüfung der Eignung von  $\underline{H}^{UFF}$  als Startwert der Hesse-Matrix.

#### Details der *ab initio* Berechnungen

Die Geometrieoptimierung wurde mit kartesischen sowie im Raum der redundanten internen Koordinaten [37] durchgeführt. Im folgenden werden die redundanten internen Koordinaten als 'interne' Koordinaten bezeichnet. Es wurden mit dem Programm TURBOMOLE [12], [59], [60] Dichtefunktionalrechnungen mit dem gradientenkorrigierten Austauschkorrelationsfunktional von Becke und Perdew [61], [62], [63], sowie einer SV(P)-Basis [64] durchgeführt. Die Coulomb-Energie wird mit der RI-*J* Approximation [65] berechnet. Die Geometrierelaxation erfolgte mit den Standardeinstellungen von TURBOMOLE. Die DIIS-Methode [66], [67] zur Konvergenzbeschleunigung (siehe Abschnitt 2.3) wird erst ab dem dritten Optimierungszyklus eingeschaltet. Falls der DIIS-Schritt nicht akzeptiert wird, erfolgt eine Inter- bzw. Extrapolation aus den letzten beiden vorhergehenden Geometriezyklen, um eine neue Struktur zu berechnen ('Interpolate on'). Die Relaxation der Norm des Verschiebungsvektors sowie einzelner Koordinaten wird auf 0.3 a.u. (dqmax=0.3) beschränkt. Dieser Parametersatz für RELAX wird im folgenden mit DEFAULT bezeichnet. Neben diesem Wert für die maximale Schrittweite wurde noch ein anderer Wert für dqmax benutzt. In diesen Rechnungen wurde die Schrittweite praktisch nicht begrenzt (dqmax=10.3 a.u.) und der RELAX Parametersatz wird mit NOLIMIT abgekürzt. Die Kraftkonstantenmatrix als Startwert ist eine Diagonalmatrix, welche für Bindungsabstände den Wert 0.5 a.u. und für Bindungswinkel den Wert 0.2 a.u. enthält. Bei delokalisierten Koordinaten, die Linearkombinationen aus Abstands- und Winkelkoordinaten sind, wird das Diagonalelement als geometrisches Mittel gewählt. Die Aktualisierung der approximierten Kraftkonstantenmatrix erfolgt mit der BFGS-Methode [68], [69], [70], [71] (siehe Abschnitt 2.3), beginnend ab dem dritten Optimierungszyklus.

Die Berechnung der Moleküle erfolgte jeweils in drei Schritten. Zunächst wurde eine Struktur des Moleküls willkürlich geraten. Dann wurde mit dem Kraftfeldprogramm UFF (2.4.2) eine Geometrieoptimierung durchgeführt und damit eine Startgeometrie sowie einen Startwert für

### 3. Einfluß von $\underline{\underline{H}}^{UFF}$ auf die Konvergenz der Geometrieoptimierungen

die Hesse-Matrix  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  berechnet. Ausgehend von dieser Struktur erfolgten dann jeweils acht Geometrieoptimierungen, mit kartesischen Koordinaten sowie im Raum der 'internen' Koordinaten:

1. Optimierung im Raum der 'internen' Koordinaten mit dem DEFAULT Parametersatz für RELAX und einer Diagonalmatrix als Startwert für die Hesse-Matrix (IRED/DIAG/DEFAULT)
2. Optimierung im Raum der 'internen' Koordinaten mit dem NOLIMIT Parametersatz für RELAX und einer Diagonalmatrix (IRED/DIAG/NOLIMIT)
3. Optimierung im Raum der kartesischen Koordinaten mit dem DEFAULT Parametersatz für RELAX und einer Diagonalmatrix (CART/DIAG/DEFAULT)
4. Optimierung im Raum der kartesischen Koordinaten mit dem NOLIMIT Parametersatz für RELAX und einer Diagonalmatrix (CART/DIAG/NOLIMIT)
5. Optimierung im Raum der 'internen' Koordinaten mit dem DEFAULT Parametersatz für RELAX und mit  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  (IRED/UFF/DEFAULT)
6. Optimierung im Raum der 'internen' Koordinaten mit dem NOLIMIT Parametersatz für RELAX und mit  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  (IRED/UFF/NOLIMIT)
7. Optimierung im Raum der kartesischen Koordinaten mit dem DEFAULT Parametersatz für RELAX und mit  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  (CART/UFF/DEFAULT)
8. Optimierung im Raum der kartesischen Koordinaten mit dem NOLIMIT Parametersatz für RELAX und mit  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  (CART/UFF/NOLIMIT)

Zur Berechnung der Hesse-Matrix auf Kraftfeldniveau wurden die vom Kraftfeldprogramm generierten Kraftfeldparameter, wie z.B. Atomtyp, Hybridisierung eines Atoms oder Bindungsordnung einer Bindung, übernommen. Die Atomtypen der Kraftfeldberechnung wurden also nicht nachträglich variiert. Der Einfluß der Startgeometrie auf die Konvergenzbeschleunigung ist schwer quantitativ zu erfassen, daher wird den Tabellen im Anhang (B.1, B.2, D.1 und C.1) die Norm des Gradienten der Startstruktur als Maß für die Güte der Geometrie angegeben.

#### 3.1. Beschleunigungsfaktoren $A$ , $B$ und der Gütefaktor $R_G$

Der Einfluß von  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  auf die Konvergenz der Geometrieoptimierung wird durch die Größe  $A$  bestimmt, welche die relative Beschleunigung der Geometrieoptimierung angibt:

$$A = \frac{n^{DIAG} - n^{UFF}}{n^{DIAG}} \quad (3.1)$$

mit

- $n^{DIAG}$  : Anzahl der Geometriezyklen mit Diagonalmatrix als Startwert der Hesse-Matrix  
 $n^{UFF}$  : Anzahl der Geometriezyklen mit  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  als Startwert der Hesse-Matrix

Zusätzlich wird noch die benötigte Zyklenzahl für die Berechnung aller Moleküle einer Substanzklasse  $N$  berechnet. Damit kann dann ebenfalls ein Beschleunigungsfaktor  $B$  angeben

### 3. Einfluß von $\underline{\underline{H}}^{UFF}$ auf die Konvergenz der Geometrieoptimierungen

werden, der die Optimierungen mit einer großen Zahl an Zyklen stärker gewichtet:

$$B = \frac{N^{DIAG} - N^{UFF}}{N^{DIAG}} \quad (3.2)$$

mit

$N^{DIAG}$  : Anzahl der insgesamt benötigten Geometriezyklen mit Diagonalmatrix als Startwert

$N^{UFF}$  : Anzahl der insgesamt benötigten Geometriezyklen mit  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  als Startwert

Bei einer quadratischen Funktion führt das Newton-Verfahren in einem Schritt zum Minimum. Daher bietet sich als Maß für die Güte von  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  an, die relative Reduktion des Gradienten der Startstruktur  $R_G$  in einem Zyklus zu wählen:

$$R_G = \frac{|g^{(1)}| - |g^{(2)}|}{|g^{(1)}|} \quad (3.3)$$

mit

$|g^{(1)}|$  : Norm des Gradienten des ersten Zyklus

$|g^{(2)}|$  : Norm des Gradienten des zweiten Zyklus

Im Grenzfall, daß  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  gleich der exakten Hesse-Matrix ist, ist  $|g^{(2)}|$  Null und somit  $R_G$  Eins. Für den Fall, daß  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  eine sehr schlechte Approximation der Hesse-Matrix ist, ist  $|g^{(2)}|$  nahezu  $|g^{(1)}|$  und damit ist  $R_G \approx$  Null. Es gilt dann: Je stärker die Reduktion des Gradienten, d.h. um so größer  $R_G$ , desto besser approximiert  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  die exakte Hesse-Matrix.

$\bar{A}$  und  $\bar{R}_G$  geben die Mittelwerte von  $A$  bzw.  $R_G$ , gemittelt über die Moleküle der entsprechenden Substanzklasse, an.

## 3.2. Substanzklassen

### 3.2.1. n-Alkane $C_n H_{2n+2}$

Es wurden die Güte-  $R_G$  und Beschleunigungsfaktoren  $A$  der unverzweigten, linearen n-Alkane  $C_n H_{2n+2}$  ( $n=3-10$ ) berechnet (Tabelle 3.1). In der Tabelle 3.1 sind zusätzlich die Gradienten der Startstrukturen tabelliert. Die Geometrieoptimierungen wurden mit kartesischen Koordinaten ohne Beschränkung der Schrittweite (NOLIMIT) und ohne Interpolation einer neuen Struktur ('Interpolate off') durchgeführt. Damit wird der Einfluß von  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  auf die Konvergenzbeschleunigung untersucht. Weil UFF für die Berechnung der Struktur der n-Alkane gut geeignet ist, bietet sich diese Substanzklasse an, um ein Gefühl für die Werte der oben eingeführten Faktoren zu erhalten.

Die Strukturen werden mit UFF bei allen n-Alkanen mit einer maximalen Abweichung in den den Bindungslängen von 1.0 pm und von  $3.9^\circ$  in den Bindungswinkel berechnet. Daher resultiert der niedrige Wert des Gradienten der Startstruktur.  $R_G^{UFF}$  ist mit rund 60 % ungefähr doppelt so groß wie der Reduktionsfaktor der Diagonalmatrix  $R_G^{DIAG}$ . Die Beschleunigung der Optimierung  $A$  beträgt ca. 66 %.

### 3. Einfluß von $\underline{\underline{H}}^{UFF}$ auf die Konvergenz der Geometrieoptimierungen

Tabelle 3.1.: Gradient der Startstruktur  $|g^{(1)}|$ , Reduktionsfaktor  $R_G^{UFF}$  für die Optimierung mit  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  (UFF) bzw.  $R_G^{DIAG}$  für die Diagonalmatrix (DIAG), Beschleunigungsfaktor  $A$  sowie die Anzahl der Geometriezyklen bis zur Konvergenz<sup>a</sup> für Geometrieoptimierungen mit kartesischen Koordinaten (NOLIMIT<sup>b</sup> und Interpolate off) der n-Alkane ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $n=3-10$ ). In Klammern sind die Werte für Optimierungen mit Einschalten der Interpolation (Interpolate on).

$n$	$ g^{(1)} $ / a.u.	$R_G^{UFF}$	$R_G^{DIAG}$	$A$ / %	Zyklenzahl	
		/ %	/ %		UFF	DIAG
3	0.0159	67.3	24.5	57.1 (60.0)	6 (6)	14 (15)
4	0.0230	60.4	31.7	58.3 (57.1)	5 (6)	12 (14)
5	0.0285	61.1	36.8	66.7 (62.5)	5 (6)	15 (16)
6	0.0334	61.1	32.0	66.7 (60.0)	5 (6)	15 (15)
7	0.0374	61.0	31.8	68.4 (64.7)	6 (6)	19 (17)
8	0.0409	61.0	31.5	64.7 (64.3)	6 (5)	17 (14)
9	0.0446	61.1	31.2	75.0 (66.7)	6 (7)	24 (21)
10	0.0475	61.4	31.4	65.2 (64.7)	8 (6)	23 (17)

<sup>(a)</sup> Konvergenzkriterien  $\Delta E \leq 10^{-6}$  a.u. und  $L_2$ -Norm des Gradienten  $\leq 10^{-3}$  a.u.

<sup>(b)</sup> RELAX-Parameter NOLIMIT: dqmax=10.3

#### 3.2.2. Hauptgruppenelement-Verbindungen (HP)

Die Strukturen der 28 Moleküle sind im Anhang im Abschnitt B.1 dargestellt. In den Tabellen im Anhang B.1 bzw. B.2 ist die Anzahl der Geometriezyklen zum Erreichen der Konvergenz tabelliert. Die Reduktionsfaktoren  $R_G$  sind in Tabelle B.3 sowie die Beschleunigungsfaktoren  $\bar{A}$  und  $B$  in Tabelle B.4. Die ersten 15 Moleküle sind dem Testsatz aus [37] entnommen, die folgenden sieben aus [3] und schließlich die letzten sechs Moleküle aus [72]. Dieser Testsatz enthält ein breites Bindungsartenspektrum. So sind mit  $Na_{14}Cl_{13}^+$  ein Ausschnitt aus einem Kristallgitter, mit  $Al_{13}$  ein Metallcluster, mit  $(HCONH_2)_2$  ein van-der-Waals gebundenes Dimer, mit  $Li_4Me_4$  und  $B_{12}H_{12}^{2-}$  Komplexe mit Mehrzentren-Zweielektronen-Bindungen sowie Verbindungen mit Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen im Testsatz enthalten.

Die Berechnung von  $Na_{14}Cl_{13}^+$  mit UFF liefert eine schlechte Beschreibung der Struktur. Der Ausschnitt aus einer Kristallstruktur besitzt einen Gradienten der Startstruktur von 0.83 a.u., das ist der größte von allen in dieser Arbeit beobachteten Gradienten. So liegen die mit UFF berechneten Bindungsabstände im Bereich von 181 bis 230 pm. Die Bindungsabstände zwischen Na und Cl mit DFT liegen hingegen bei 264 bis 285 pm. Das sind also Differenzen von über 50 pm. Daher ist auch  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  eine schlechte Approximation der Hesse-Matrix, welches sich auch in der geringen Reduktion des Gradienten vom ersten zum zweiten Geometriezyklus zeigt ( $R_G=7.9$  % für kartesische Koordinaten und Schrittweitenbegrenzung von 0.3 a.u.). Die Optimierung mit kartesischen Koordinaten und  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  (dqmax=0.3 a.u.) benötigt daher mehr als doppelt so viel Zyklen im Vergleich mit der Optimierung mit der Diagonalmatrix. Ähnliches beobachtet man für den Metallcluster  $Al_{13}$ . Die Bindungsabstände werden mit einer Differenz zu DFT von bis zu 25 pm berechnet.  $R_G$  beträgt nur 25.2 %, bei einer Diagonalmatrix (dqmax=0.3 a.u.) ist  $R_G$  hingegen 33.5 %. Daher ist die Optimierung mit  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  und den Standardeinstellungen für RELAX langsamer als die Diagonalmatrix ( $\underline{\underline{H}}^{UFF}$ : 13 bzw. Diagonalmatrix: 10). Für  $B_{12}H_{12}^{2-}$  findet man keine oder nur eine sehr

### 3. Einfluß von $\underline{H}^{UFF}$ auf die Konvergenz der Geometrieoptimierungen

geringe Beschleunigung der Konvergenz für  $\underline{H}^{UFF}$  mit kartesischen Koordinaten, obwohl die UFF-Struktur nahe bei der DFT-Struktur liegt. So ist die Differenz der B-B-Abstände 10.8 pm und B-H-Abstände 3.2 pm. Die Bindungswinkel stimmen in beiden Fällen überein.  $R_G$  beträgt für  $B_{12}H_{12}^{2-}$  allerdings nur 23.8 %, welches ungefähr dem Reduktionsfaktor der Diagonalmatrix (dqmax=0.3 a.u.) mit 35.1 % entspricht. Bei diesen Molekülen findet man kollektive Moden mit kleinen Schwingungsenergien, die empfindlich von den Details des Kraftfeldes abhängen.

Für den van-der-Waals-Komplex  $(HCONH_2)_2$  beobachtet man eine große Beschleunigung  $A$  für die Optimierung mit kartesischen Koordinaten und  $\underline{H}^{UFF}$  (DEFAULT: 64.4 % bzw. NOLIMIT: 67.7 %). Der Abstand der beiden Monomere, hier ausgedrückt durch den Abstand des C-Atoms des einen Monomers zum N-Atom des anderen, wird um rund 80 pm mit UFF überschätzt (UFF: 436.5 pm; DFT: 356.7 pm). Die Beschreibung eines Monomers hingegen liegt nahe der Struktur von DFT, so ist die Differenz in den Abständen 8.0 pm und  $6.7^\circ$  in den Winkel.

Der Einfluß der Startstruktur, welche durch nachträgliche Variation der Atomtypen der Kraftfeldberechnung optimiert wird, wird anhand der Beispiel  $C_4H_4$ , ACTHCP und  $C_5H_4OFCl$  untersucht.  $C_4H_4$  hat einen unerwartet großen Gradienten der Startstruktur. Dies resultiert aus der Tatsache, daß das Kraftfeldprogramm aufgrund der Topologie (Anzahl der nächsten Nachbarn der C-Atome ist 3) eine  $sp^2$  Hybridisierung für alle C-Atomen annimmt. Daher resultiert im Rahmen von UFF eine Bindungsordnung von 2 für alle C-C-Bindungen mit gleichen Bindungsabständen ( $d=133.0$  pm). Dies beschreibt die Struktur von  $C_4H_4$  nicht richtig, vielmehr alternieren die C-C-Bindungsabstände. Wenn man nun die Bindungsordnung auf 1 für die entsprechenden Bindungen setzt, so erhält man die Alternierung der Bindungslängen. Es ergeben sich dann Bindungslängen von 133.0 pm bzw. 146.5 pm. Mit DFT erhält man Bindungslängen von 134.5 pm bzw. 158.4 pm. Dadurch reduziert sich die Norm des Gradienten der Startstruktur von 0.4556 auf 0.1438 a.u. Obwohl sich die Norm um den Faktor 3 reduziert hat, ist der Einfluß der besseren Startstruktur auf die Konvergenzbeschleunigung jedoch gering. So steigt die relative Beschleunigung  $A$  der Optimierung mit kartesischen Koordinaten von 22 auf 30 %. Ähnliches beobachtet man auch bei ACTHCP und  $C_5H_4OFCl$ . Die Variation der Atomtypen der Kraftfeldrechnung für ACTHCP hat zur Folge, daß die Norm des Gradienten der Startstruktur um mehr als die Hälfte von 0.29 auf 0.13 a.u. gesenkt wird. Auch hier wurde der Atomtyp der Sauerstoffatome vom Typ 'r', welches für resonant steht, auf den Typ '2' für  $sp^2$ -Hybridisierung geändert. Dennoch ist die Konvergenzbeschleunigung mit kartesischen Koordinaten nahezu unverändert ( $\bar{A} \approx 60$  %). Durch ein nachträgliches Variieren der Atomtypen der Kraftfeldberechnung kann man die Norm des Gradienten der Startstruktur von  $C_5H_4OFCl$  senken und zwar von 0.26 auf 0.18 a.u. Dabei wurde der Atomtyp des O-Atoms von 'r' (resonant) auf '2' ( $sp^2$ -Hybridisierung) geändert. Doch auch hier beobachtet man bezüglich der Konvergenzbeschleunigung mit kartesischen Koordinaten fast keinen Unterschied.  $\bar{A}$  wächst lediglich von 62.0 auf 63.6 %.

Für die Kohlenwasserstoffe *c*-Stilben und *t*-Stilben würde man ein besseres Konvergenzverhalten der Optimierung mit kartesischen Koordinaten mit  $\underline{H}^{UFF}$  (Parametersatz NOLIMIT) erwarten, ähnlich wie für die Kohlenwasserstoffe Norbornan und Biphenyl. Schaltet man die Option im RELAX aus, welche Inter- bzw. Extrapolationen einer neuen Struktur erlaubt, so ist *c*-Stilben nach 21 Zyklen konvergiert. Dies entspricht genau der Zahl der Zyklen für eine Optimierung mit 'internen' Koordinaten und einer Diagonalmatrix (Parametersatz

### 3. Einfluß von $\underline{H}^{UFF}$ auf die Konvergenz der Geometrieoptimierungen

DEFAULT). Ähnliches zeigt sich für  $t$ -Stilben. Schaltet man die Inter- bzw. Extrapolation aus, so reduziert sich die Zyklenzahl mit kartesischen Koordinaten und  $\underline{H}^{UFF}$  (Parametersatz NOLIMIT) auf 17, welches näher an der Zyklenzahl 10 für Optimierung mit 'internen' Koordinaten und einer Diagonalmatrix (dqmax=0.3 a.u.) liegt.

Die wichtigsten Punkte können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Für die Optimierung im Raum der kartesischen Koordinaten ist die Beschleunigung der Konvergenz durch den Einsatz von  $\underline{H}^{UFF}$  ca. 55 %.
2. Optimiert man im Raum der 'internen' Koordinaten beträgt die Konvergenzbeschleunigung mit  $\underline{H}^{UFF}$  ohne Schrittweitenbegrenzung rund 24 % gegenüber der Optimierung mit einer Diagonalmatrix als Startwert und einer Beschränkung der Schrittweite (dqmax=0.3 a.u.).
3. Die Optimierung ist mit kartesischen Koordinaten ohne Beschränkung der Schrittweite so effizient wie die Optimierung mit 'internen' Koordinaten. Sie ist nur um ca. 1.5 % langsamer (Tabelle B.3 im Anhang).
4. Der Gradient der Startstruktur beträgt durchschnittlich 0.19 a.u. Ein nachträgliches Variieren der Atomtypen einer Kraftfeldberechnung, um die Norm des Gradienten der Startstruktur zu senken, hat einen geringen Einfluß auf die Konvergenzbeschleunigung.

#### 3.2.3. Polycyclische Kohlenwasserstoffe (PAH)

Die Strukturen der sieben betrachteten PAHs sind im Anhang im Abschnitt C.1 dargestellt. In der Tabelle im Anhang C.1 ist die Anzahl der Geometriezyklen zum Erreichen der Konvergenz aufgelistet. Die Reduktionsfaktoren  $R_G$  sind in Tabelle C.2 sowie die Beschleunigungsfaktoren  $A$  und  $B$  in Tabelle C.3 dokumentiert.

In Kapitel 4 werden H- und Methyl-Bindungsenergien in PAHs berechnet, daher wird die Leistungsfähigkeit von  $\underline{H}^{UFF}$  für diese Unterklasse der Hauptgruppen-Verbindungen gesondert untersucht. Im Abschnitt 4.1 wird die Nomenklatur der PAHs beschrieben. Hier sei nur kurz angemerkt, daß (3,3) ein PAH ist, der je drei Benzol-Ringe in zigzag- und armchair-Richtung besitzt. Unter PAH (3,3)A versteht man das (3,3) System nach der Abstraktion eines H-Atoms am zigzag-Rand (Elementarreaktion A).

Für Benzol ( $\equiv (1,1)$ ) stimmen die C-C Bindungslängen bis auf 6.0 pm überein. Variiert man den Atomtyp des Kohlenstoffs C\_2 auf C\_R in der Kraftfeldberechnung, so verringern sich die Differenzen in den Bindungslängen auf 2 pm. Der Bindungswinkel stimmt in jedem Fall überein. Bei dem System (2,5) stimmen die Strukturparameter im Bindungsabstand bis auf 5.4 pm und im Bindungswinkel bis auf 1.7° überein. Eine analoge Variation der Atomtypen in der Kraftfeldberechnung verringert diese Differenzen auf 2.7 pm und 1.6°. Diese Variationen haben aber einen geringen Einfluß auf die Konvergenzbeschleunigung  $A$  für Optimierungen im Raum der kartesischen Koordinaten (dqmax=0.3 a.u.). So bleibt bei Benzol der Wert für  $A$  unverändert bei 0.0 % und für (2,5) verbessert sich  $A$  von 53.3 % auf 55.6 %. Für das System (3,3)A, also (3,3) nach Abstraktion eines H-Atoms am zigzag-Rand, stimmen die Bindungsabstände bis auf 6.0 pm überein. Die Kraftfeld- und DFT-Berechnung unterscheiden sich jedoch stark im Bindungswinkel am Radikalzentrum (DFT: 150.8° bzw. UFF: 129.8°). Die Ursache, daß UFF den Bindungswinkel nahe der 120° berechnet, liegt im Fehlen eines

### 3. Einfluß von $\underline{\underline{H}}^{UFF}$ auf die Konvergenz der Geometrieoptimierungen

radikalischen Atomtyps für C.

Folgende Punkte fassen die Ergebnisse zusammen:

- $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  führt für die Optimierung mit kartesischen Koordinaten zu einer Beschleunigung um rund 60 % gegenüber einer Diagonalmatrix als Startwert.
- Im Raum der 'internen' Koordinaten ist nur eine relativ geringe Beschleunigung festzustellen (ca. 4 %).
- Die Optimierung mit kartesischen Koordinaten und  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  ist nahezu gleich schnell im Vergleich mit den 'internen' Koordinaten. Sie ist um rund 10 % langsamer, wenn man keine Schrittweitenbegrenzung für die Relaxierung einschaltet.
- Die Norm des Gradienten der Startstruktur beträgt im Mittel 0.15 a.u. Das ist der niedrigste Wert für die hier untersuchten Substanzklassen. Ein nachträgliches Variieren der Atomtypen einer Kraftfeldberechnung, um die Norm des Gradienten der Startstruktur zu senken, zeigt auch hier einen geringen Einfluß auf die Konvergenzbeschleunigung.

#### 3.2.4. Übergangsmetall-Verbindungen (ÜM)

Die Strukturen der elf Moleküle sind im Anhang im Abschnitt D.1 dargestellt. In der Tabelle D.1 im Anhang ist die Anzahl der Geometriezyklen zum Erreichen der Konvergenz aufgelistet. Die Reduktionsfaktoren  $R_G$  sind in Tabelle D.2 sowie die Beschleunigungsfaktoren  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  in Tabelle D.3 tabelliert. Die ersten sechs Moleküle wurden dem Testsatz aus [37] entnommen.

Durch Variation der Atomtypen der C-Atome von '2' für  $sp^2$ -Hybridisierung auf '1' ( $sp$ -Hybridisierung) der Kraftfeldrechnung kann die Norm des Gradienten der Startstruktur für  $Cr(CO)_6$  von 0.6998 auf 0.2859 a.u. gesenkt werden. Der Bindungsabstand Cr-C ändert sich ein wenig von 203.9 pm auf 200.7 pm (DFT: 190.1 pm). Die C-O Abstände hingegen verkürzen sich stark von 135.0 pm auf 112.8 pm (DFT: 115.8 pm). Doch auch hier hat dies nur einen kleinen Einfluß auf die Konvergenzbeschleunigung der Geometrieoptimierung.

Diese Variation der Atomtypen in der Kraftfeldberechnung muß von der Berechnung einer Startstruktur auf Kraftfeld-Niveau unterschieden werden. Durch die Variation wird eine Berechnung der Startstruktur lediglich optimiert und dies hat offensichtlich nur einen geringen Einfluß auf die Konvergenzbeschleunigung. Die Berechnung einer Startstruktur auf Kraftfeld-Niveau hingegen hat großen Einfluß insbesondere bei sehr großen Molekülen. Dies soll am Beispiel des Au-Komplexes ( $[Au_{10}Se_4(Ph_2P(CH_2)PPh_2)_4]^{2+}$ ) gezeigt werden. Durch die Berechnung einer Startstruktur, die nahe an der Zielstruktur liegt, erzielt man eine Beschleunigung der Konvergenz. Durch die Kraftfeldoptimierung wird die Ligandenhülle, bestehend aus Phenyl-Ringen, nahe bei der Zielstruktur berechnet, so daß nur das Komplexzentrum mit dem Au-Atom optimiert werden muß. Die Optimierung im Raum der 'internen' Koordinaten konnte mit einer vernünftig geratenen Startstruktur nicht durchgeführt werden, da im Laufe der Optimierung die lineare Unabhängigkeit dieser Koordinaten verloren geht. Mit einer UFF-Startstruktur konvergiert die Optimierung mit 'internen' Koordinaten.

### 3. Einfluß von $\underline{\underline{H}}^{UFF}$ auf die Konvergenz der Geometrieoptimierungen

Folgende Punkte fassen die Ergebnisse zusammen:

- Optimierungen mit kartesischen Koordinaten werden mit  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  um ca. 50 % gegenüber der Diagonalmatrix als Startwert beschleunigt. Dieses Resultat ist besonders wichtig, weil die Definition der 'internen' Koordinaten gelegentlich versagt.
- Im Raum der 'internen' Koordinaten wird die Konvergenz nur leicht mit Hilfe von  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  verbessert und zwar um ca. 10 %.
- Für Übergangsmetall-Verbindungen ist die Konvergenz der Optimierungen mit kartesischen Koordinaten und einer  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  Hesse-Matrix als Startwert nicht vergleichbar mit jener für 'interne' Koordinaten. Die mittleren Beschleunigungsfaktoren  $\bar{A}$  betragen -166.9 % (dqmax=0.3 a.u.) bzw. -34.7 % (dqmax=10.3 a.u.) (Tabelle D.2 im Anhang). Der wahrscheinliche Grund liegt darin, daß UFF eine zu grobe Näherung für die Beschreibung der Struktur der Verbindungen darstellt und daher die Hesse-Matrix als Startwert ungenügend ist.
- Die mittlere Norm des Gradienten der Startstruktur ist für die Übergangsmetalle mit 0.21 a.u. am größten. Da die Voraussetzungen einer Kraftfeldberechnung für diese Substanzklasse am schlechtesten erfüllt sind, war dies auch zu erwarten. Eine Variation der Atomtypen der Kraftfeldberechnung hat nur einen kleinen Einfluß auf die Konvergenzbeschleunigung.

### 3.2.5. Diskussion der Ergebnisse

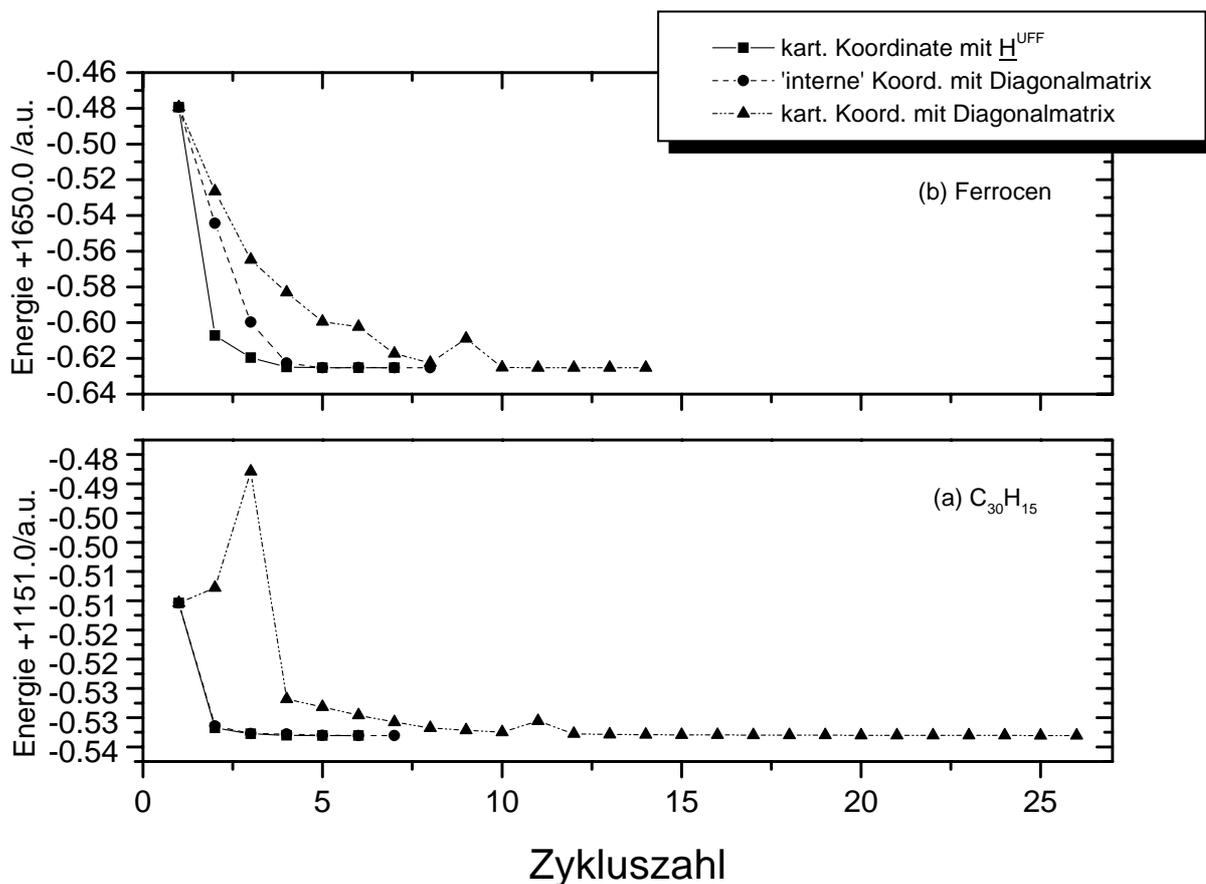


Abbildung 3.1.: Energieprofile für verschiedene Optimierungen von (a)  $C_{30}H_{15}$  und (b) Ferrocen: Optimierung mit kartesischen Koordinaten und  $\underline{H}^{UFF}$  als Startwert ('dqmax=10.3'; kart. Koord. mit  $\underline{H}^{UFF}$ ), mit 'internen' Koordinaten und einer Diagonalmatrix als Startwert ('dqmax=0.3'; 'interne' Koord. mit Diagonalmatrix) und schließlich mit kartesischen Koordinaten und einer Diagonalmatrix als Startwert ('dqmax=0.3'; kart. Koord. mit Diagonalmatrix)

Um die Wirkungsweise von  $\underline{H}^{UFF}$  auf die Geometrieoptimierungen zu untersuchen, werden nun die Energieprofile der Optimierungen von  $C_{30}H_{15}$  und Ferrocen als typische Beispiele herangezogen (Abb. 3.1). Betrachtet man die Energieprofile, so fällt auf, daß das Profil einer Optimierung mit 'internen' Koordinaten (dqmax=0.3 a.u.) und einer Diagonalmatrix als Startwert nahezu identisch ist mit jenem für kartesische Koordinaten und  $\underline{H}^{UFF}$  als Startwert (dqmax=10.3 a.u.). In Abbildung 3.1 sind noch zusätzlich die Profile für eine Optimierung im Raum der kartesischen Koordinaten und einer Diagonalmatrix als Startwert mit der Schrittweitenbegrenzung von 0.3 a.u. zum Vergleich eingetragen. Bei den Rechnungen mit  $\underline{H}^{UFF}$  mußte zusätzlich noch die Inter- bzw. Extrapolation einer neuen Struktur ausgeschaltet werden (siehe oben). Man sieht, daß die Entkopplung der Freiheitsgrade, welche man durch 'interne' Koordinaten erreicht, auch mit kartesischen Koordinaten erzielt werden

### 3. Einfluß von $\underline{\underline{H}}^{UFF}$ auf die Konvergenz der Geometrieoptimierungen

kann, wenn man  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  als Startwert Hesse-Matrix benutzt.

Im Anhang in den Tabellen B.1, B.2, B.3, B.4, C.1, C.2, C.3 sowie D.1, D.2 und D.3 sind die detaillierten Ergebnisse der Geometrieoptimierungen mit einer UFF Startstruktur und  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  als Startwert für die verschiedenen Substanzklassen beschrieben. Die Beurteilung des sich dadurch ergebenden Gesamtbildes gelingt am besten mit den Mittelwerten der Norm des Gradienten der Startstruktur  $|\underline{\bar{g}}^{(1)}|$ , des Gütefaktors  $\bar{R}_G$  sowie des Beschleunigungsfaktors  $\bar{A}$ . Der Beschleunigungsfaktor B verhält sich wie  $\bar{A}$ , so daß im folgenden nur mit dem Faktor  $\bar{A}$  argumentiert wird.

Für Optimierungen mit kartesischen Koordinaten ohne Schrittweitenbegrenzung (dqmax=10.3 a.u.) ergeben sich für die einzelnen Substanzklassen folgende Reihenfolgen:

$$\begin{array}{lll} |\underline{\bar{g}}^{(1)}|(\text{PAH}) = 0.15 \text{ a.u.} < & |\underline{\bar{g}}^{(1)}|(\text{HP}) = 0.19 \text{ a.u.} < & |\underline{\bar{g}}^{(1)}|(\ddot{\text{ÜM}}) = 0.21 \text{ a.u.} \\ \bar{R}_G(\text{PAH}) = 76.9\% > & \bar{R}_G(\text{HP}) = 70.1\% > & \bar{R}_G(\ddot{\text{ÜM}}) = 54.3\% \\ \bar{A}(\text{PAH}) = 64.3\% > & \bar{A}(\text{HP}) = 51.4\% > & \bar{A}(\ddot{\text{ÜM}}) = 39.8\%. \end{array} \quad (3.4)$$

Es ergibt sich das Bild, das der Chemiker erwartet hat. Eine gute UFF-Startstruktur, ausgedrückt durch einen niedrigen Wert von  $|\underline{\bar{g}}^{(1)}|$ , ergibt eine gute Approximation der Hesse-Matrix, was sich in einem großen Wert für  $\bar{R}_G$  widerspiegelt. Eine gute Näherung der Hesse-Matrix wiederum hat eine große Konvergenzbeschleunigung zur Folge. Die PAHs erfüllen von den hier untersuchten Substanzklassen am besten die Voraussetzungen zur Berechnung der Struktur mit einem Kraftfeld. Daher ist die mittlere Norm des Gradienten der Startstruktur  $|\underline{\bar{g}}^{(1)}|$  für die PAHs am kleinsten. Es folgen die Verbindungen, welche nur Hauptgruppenelemente enthalten. Dies ist zu erwarten, da für diese Verbindungen die Voraussetzung eines Kraftfeldes, daß es 'natürliche' Bindungslängen oder -winkel (siehe Abschnitt 2.4) gibt, nicht mehr so gut wie bei den PAHs erfüllt ist. An letzter Stelle liegen die Verbindungen mit Übergangsmetallelementen, weil dort aufgrund elektronischer Effekte (siehe Abschnitt 2.4.1) die Voraussetzungen 'natürlicher' Strukturparameter oder funktioneller Gruppen mit gleicher Struktur in verschiedenen Molekülen am schlechtesten erfüllt sind.

Die 'internen' Koordinaten haben einen zusätzlichen Einfluß auf die Konvergenz der Geometrieoptimierung, der im einzelnen schwer erfaßt werden kann. Dies kann man auch an den Ungleichungen (3.5) und (3.6) sehen. Für Optimierungen ohne Schrittweitenbegrenzung (dqmax=10.3 a.u.) mit 'internen' Koordinaten ergibt sich für die Beschleunigung  $\bar{A}$  für  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  als Startwert gegenüber der Diagonalmatrix folgende Reihenfolge

$$\bar{A}(\text{HP}) = 23.3\% > \bar{A}(\ddot{\text{ÜM}}) = 15.7\% > \bar{A}(\text{PAH}) = 3.0\%. \quad (3.5)$$

Dies zeigt, daß die 'internen' Koordinaten für die PAHs die Freiheitsgrade sehr gut entkoppeln. Dadurch wird durch  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  als Startmatrix nur eine geringe Beschleunigung erzielt. Für die anderen Substanzklassen gilt dies offenbar nicht. Betrachtet man Optimierungen mit der Schrittweitenbegrenzung von 0.3 a.u., ergibt sich ein ähnliches Bild:

$$\bar{A}(\text{HP}) = 13.3\% > \bar{A}(\ddot{\text{ÜM}}) = 9.9\% > \bar{A}(\text{PAH}) = 1.5\%. \quad (3.6)$$

Um die Effizienz der Optimierung mit kartesischen Koordinaten und im Raum der 'internen' Koordinaten zu vergleichen, werden die Beschleunigungsfaktoren  $\bar{A}$  der einzelnen Substanzklassen herangezogen. Es ergibt sich folgende Reihenfolge für Optimierungen ohne Schrittweitenbegrenzung (dqmax=10.3 a.u.):

$$\bar{A}(\text{HP}) = -1.6\% > \bar{A}(\text{PAH}) = -10.0\% > \bar{A}(\ddot{\text{ÜM}}) = -34.7\%. \quad (3.7)$$

### 3. Einfluß von $\underline{\underline{H}}^{UFF}$ auf die Konvergenz der Geometrieoptimierungen

Man beobachtet, daß Optimierungen für Hauptgruppenelementverbindungen mit kartesischen Koordinaten gleich effizient sind zu solchen mit 'internen' Koordinaten. Für Übergangselementverbindungen gilt dies nicht. Die Ursache liegt in den elektronischen Effekten, welche gerade bei dieser Substanzklasse eine große Rolle spielen, und welche durch eine Kraftfeld-Näherung zu grob berücksichtigt werden.

Abschließend kann man folgende Punkte festhalten:

- Die Beschleunigung der Geometrieoptimierung mit 'internen' Koordinaten ist durch die Verwendung von  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  als Startwert leicht zu steigern gegenüber einer Diagonalmatrix als Startwert.
- Für die Optimierung mit kartesischen Koordinaten steigt die Effizienz durch  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  um ca. 50 %.
- Außer bei den Verbindungen, die ein Übergangsmetallelement enthalten, sind die kartesischen Koordinaten genauso effizient für die Geometrieoptimierung wie die 'internen' Koordinaten.
- Der Einfluß der berechneten Startstruktur auf Kraftfeld-Niveau ist schwer zu quantifizieren. Aber insbesondere für größere Moleküle kann die Startstruktur für die Konvergenz der Geometrieoptimierung entscheidend sein, wie das Beispiel des Au-Komplexes  $([\text{Au}_{10}\text{Se}_4(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2)_4]^{2+})$  zeigt. Durch die Kraftfeldoptimierung wird die Ligandenhülle, welche typischerweise aus sterisch anspruchsvollen organischen Verbindungen (z.B. Phenyl-Ringe) besteht, nahe bei der Zielstruktur berechnet, so daß nur das Komplexzentrum mit dem Metallzentrum optimiert werden muß.

## 4. C-H- und C-CH<sub>3</sub>-Bindungsenergien in PAHs

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) werden als Vorläufer für Ruß in Kohlenwasserstoffflammen betrachtet und sind in anderen Gebieten von großer Wichtigkeit [9], [73]. Daher werden sie als geeignete Modellverbindungen zur Untersuchung der Elementarreaktionen in pyrolytischen Prozessen von kohlenstoffhaltigen Materialien benutzt [74].

Es wurden die Bindungsenergien von verschiedenen C-H und C-CH<sub>3</sub> an verschiedenen aktiven Zentren von PAHs verschiedener Größe und Gestalt berechnet. Um die Abhängigkeit der Bindungsenergien von der Größe des PAHs zu bestimmen, wurde ein einfaches 'Aufbauprinzip' für die PAHs gewählt (siehe Abbildung 4.1). Mit Hilfe dieser Daten kann die Pyrolyse oder der Verbrennungsprozeß in kohlenstoffhaltigen Materialien modelliert werden. Bisher wurden diese Daten aus semiempirischen Berechnungen gewonnen [9].

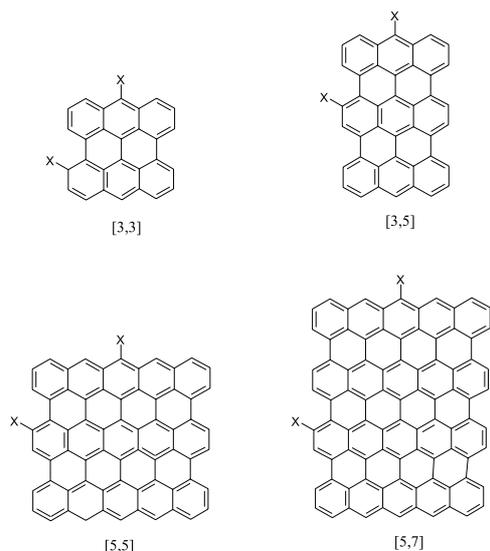
### 4.1. Aufbau der Modell PAHs und untersuchte Elementarreaktionen

Die berechneten PAHs werden mit folgender Nomenklatur bezeichnet:  $[x, y]$ . Dabei gibt  $x$  die Anzahl der annellierten Ringe am zigzag-Rand bzw.  $y$  die Anzahl der Ringe am armchair-Rand des PAHs an. Anthracen z.B. lautet in dieser Nomenklatur  $[3, 1]$ .

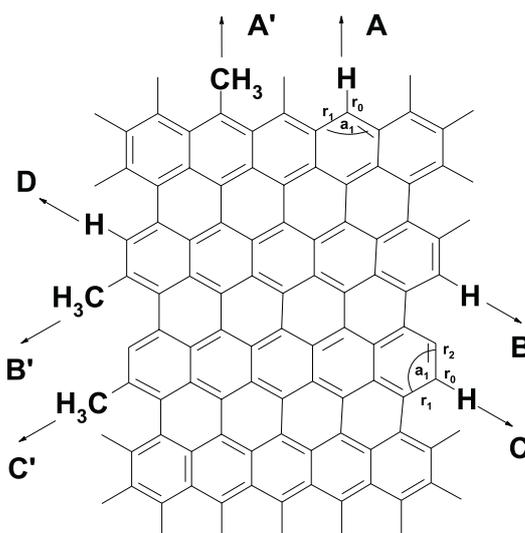
Erhöht man schrittweise die Anzahl der Ringe am zigzag- bzw. armchair Rand, so gelangt man zu der Reihe  $[3, 3]$ ,  $[3, 5]$ ,  $[5, 5]$ ,  $[5, 7]$  (siehe Abbildung 4.1). Bei Vergrößerung entlang des zigzag-Randes erhält man  $[3, 3]$ ,  $[5, 3]$ ,  $[7, 3]$ ,  $[9, 3]$ . Schließlich kann man noch ein Satz von PAHs erzeugen, indem man diese entlang der armchair Seite vergrößert:  $[2, 5]$ ,  $[2, 7]$ ,  $[2, 9]$ ,  $[2, 11]$ . Diese drei Serien erlauben es, die Größenabhängigkeit der Bindungsenergien bezüglich der zwei Kantenlängen (zigzag und armchair) und der Fläche des PAHs zu untersuchen.

Die sieben untersuchten Elementarreaktionen an einem typischen PAH sind schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Reaktion A steht für die Spaltung einer C-H Bindung am zigzag-Rand eines PAHs. Die entsprechende Spaltung einer C-CH<sub>3</sub> Bindung wird mit A' bezeichnet. Die Dissoziationsreaktionen von C-H bzw. C-CH<sub>3</sub> werden mit B bzw. B' bezeichnet. Am armchair-Rand gibt es noch eine zusätzliche Reaktion: die Dissoziation in direkter Nachbarschaft zu einem radikalischen Zentrum. Die Dissoziation eines H-Atoms wird mit C, die einer Methyl-Gruppe mit C' bezeichnet. Die letzte Reaktion, deren Bindungsenergie untersucht wurde, ist die Abstraktion eines H-Atoms am armchair-Rand in direkter Nachbarschaft zu einer Methyl-Gruppe (Reaktion D).

#### 4. C-H- und C-CH<sub>3</sub>-Bindungsenergien in PAHs



**Abbildung 4.1** Berechnete Bindungsenergien (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) für die Elementarreaktionen A, B, C und D ( $X=\text{H}, \text{CH}_3$ ).



**Abbildung 4.2** Schematische Darstellung der untersuchten Elementarreaktionen an einem Modell PAH.

### 4.2. Rechenmethode und deren Genauigkeit

Es wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [12], [59], [60], [75], Geometrieoptimierungen für alle Moleküle, die hier vorgestellt werden, durchgeführt. Die Geometrieoptimierungen erfolgten im Raum der kartesischen Koordinaten mit der Hesse-Matrix  $\underline{H}^{UFF}$  als Startwert, welche auf Kraftfeld-Niveau (UFF) berechnet wurde (siehe 2.4.2). Zur Ermittlung der Rechenmethode für die Berechnung der Bindungsenergien der PAHs wurden Rechnungen auf Hartree-Fock-, MP2- und DFT-Niveau durchgeführt. Bei den DFT-Rechnungen wurden ausschließlich gradientenkorrigierte Austauschkorrelationsfunktionale benutzt. Es wurde das Hybridfunktional B3LYP [76] und das sogenannte BP86-Funktional von Becke und Perdew [61], [62], [63] verwendet. Als Basisfunktionen wurden die Standard TURBOMOLE Basissätze SV(P) (keine Polarisationsfunktionen an den H-, aber an C-Atomen), SVP [64], TZVP [77] und TZVPP [78], [79] benutzt. Im Falle des BP86-Funktional wurde ausschließlich die effektive RI- $J$ -Näherung der Coulomb-Energie [65], [78] benutzt. Die größeren aromatischen Systemen zeigten Triplettinstabilitäten [75], so daß auch diese geschlossenschaligen Systeme mit dem UKS-Formalismus berechnet wurden.

Um die Rechenmethode zu ermitteln, wurden Benzol und das Phenyl-Radikal mit den verschiedenen Methoden und Basissätzen berechnet, da für diese Moleküle experimentelle Daten der Bindungsenergien (und Geometrien) vorliegen. Da das Ziel war, genaue Bindungsenergien in den PAHs zu ermitteln, wurde die Methode gewählt, welche das beste 'Preis/Leistungsverhältnis' bezüglich der Berechnung der Bindungsenergien der beiden Moleküle ergibt (siehe Tabelle 4.1). Die in Tabelle 4.1 berechneten Energien sowie die experimentellen Bindungsenergien wurden um die Nullpunktsschwingungsenergie (ZPE) auf BP86/SV(P)-Niveau korrigiert. Damit ergibt sich der experimentelle Wert der C-H-Bindungsenergie im Benzol zu  $501.5 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [80] ( $= (468.6 \pm 2.5) + 32.9 \text{ (ZPE)} \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Dieser Wert wurde aus Messungen der Gasphasenacidität bestimmt und auf 0 K extrapoliert. Die Bindungsenergie der C-H Bindung im Phenyl-Radikal beträgt, korrigiert um die ZPE (ZPE=31.7 kJ

#### 4. C-H- und C-CH<sub>3</sub>-Bindungsenergien in PAHs

mol<sup>-1</sup>), 334.3±13.0 kJ mol<sup>-1</sup> [81] . Für die C-C-Bindungsenergie im Toluol erhält man auf BP86/SV(P)-Niveau einen Wert von  $D_e=441.6$  kJ mol<sup>-1</sup>. Korrigiert man diesen Wert um die ZPE, so ergibt sich  $D_0$  zu 413.0 kJ mol<sup>-1</sup>, welcher in etwa um die gleichen Betrag vom experimentellen Wert abweicht wie die C-H-Bindungsenergie im Benzol. Die experimentell bestimmte Bindungsenergie von McMillen beträgt  $D_0=425.9±8$  kJ mol<sup>-1</sup> [82].

Tabelle 4.1 zeigt, daß HF deutlich zu niedrige Dissoziationsenergien im Vergleich zum experimentellen Wert liefert. Der Fehler von etwa 130 kJ mol<sup>-1</sup> ist ein vernünftiger Wert für den Beitrag der Elektronenkorrelation zur Bindungsenergie, welcher bei HF nicht berücksichtigt wird. B3LYP und BP86 geben für die verschiedenen Basissätze Dissoziationsenergien, die sich um nicht mehr als ein kJ mol<sup>-1</sup> unterscheiden. Im Vergleich zum experimentellen Wert unterschätzt SV(P) die Bindungsenergie um 18 kJ mol<sup>-1</sup> und die größeren Basissätze um 11 kJ mol<sup>-1</sup>. Morokuma et. al. erhält auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau einen Wert von  $D_0$  für die C-H-Bindung im Benzol von 457.1 kJ mol<sup>-1</sup> [83] , was in sehr guter Übereinstimmung mit den ZPE korrigierten Werten von B3LYP/TZVP bzw. B3LYP/TZVPP ( $D_0=458.0$  kJ mol<sup>-1</sup>, siehe Tabelle 4.1) ist. MP2 ist für diesen Fall nicht genau genug, was man Tabelle 4.1 entnehmen kann.

Die berechneten Bindungsenergien im *o*-Dehydrobenzol (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (siehe Tabelle 4.1) zeigen eine bemerkenswerte Tatsache: Die Werte der HF-Methode überschätzen die Bindungsenergie um ca. 100 kJ mol<sup>-1</sup> gegenüber dem experimentellen Wert und den DFT Ergebnissen. Normalerweise unterschätzt HF die Dissoziationsenergie  $D_e$ , da die C-H-Bindung im Benzol z.B. einen größeren absoluten Wert der Korrelationsenergie besitzt als im dissoziierten Zustand. Das hier beobachtete umgekehrte Verhalten resultiert aus der großen Korrelationsenergie des *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, welche aus dem starkem Multireferenz-Charakter der CC-Dreifachbindung kommt. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das der Grund für das Versagen von MP2 [74] . DFT beschreibt die Bindungsenergie im *o*-Dehydrobenzol mit guter Genauigkeit (siehe Tabelle 4.1). BP86 ist ein wenig besser als B3LYP. BP86 überschätzt den Wert um 8-17 kJ mol<sup>-1</sup> je nach Basissatz und B3LYP um 19-25 kJ mol<sup>-1</sup>. BP86 liegt sogar in den Fehlergrenzen des experimentellen Wertes, welcher  $366.0 ± 13.0$  kJ mol<sup>-1</sup> [81] mit der Korrektur um die ZPE von 31.7 kJ mol<sup>-1</sup> auf BP86/SV(P)-Niveau, beträgt.

Daher wird das BP86 Funktional mit der kleinen Basis SV(P) als die Methode zur Berechnung aller System gewählt. Darüberhinaus erhält man mit diesem Verfahren auch vernünftige Strukturdaten. Die experimentellen C-C- und C-H-Abstände im Benzol, welche  $139.6±0.08$  pm bzw.  $108.5±0.5$  pm betragen, wurden aus Elektronenbeugungsexperimenten und Mikrowellenspektren extrapoliert auf 0 K [84] bestimmt. Mit BP86/SV(P) ergeben sich diese Bindungsabstände zu 140.6 pm (C-C-Bindung) und 110.3 pm (C-H). Auch der kritische Dreifachbindungsabstand C-C im *o*-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> wird mit BP86/SV(P) gut erhalten, falls man den Wert von 126.7 pm mit dem Wert von 127.0 pm aus einer genaueren Rechnung auf CCSD(T) von Kraka und Cremer [85] vergleicht.

### 4.3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.2 zeigt die berechneten adiabatischen Dissoziationsenergien  $D_e$  für die sieben hier untersuchten Elementarreaktionen an einem PAH. Da die Bindungen, die gebrochen werden, senkrecht zum konjugierten  $\pi$ -System stehen und dieses nicht stark beeinflussen, konnte man erwarten, daß die Dissoziationsenergien nahezu unabhängig von der Größe und Gestalt des

#### 4. C-H- und C-CH<sub>3</sub>-Bindungsenergien in PAHs

Tabelle 4.1.: Berechnete Bindungsenergien  $D_e$  für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-H und o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-H in kJ mol<sup>-1</sup> für die verschiedenen Rechenmethoden.

Basis Satz	Methode				Methode			
	HF	B3LYP	BP86	MP2	HF	B3LYP	BP86	MP2
SV(P)	362.4	483.2	483.6	547.6	460.6	385.2	377.7	—
SVP	370.4	489.5	489.4	573.9	468.3	391.5	383.5	—
TZVP	371.9	490.2	489.5	570.3	459.9	387.5	380.0	—
TZVPP	373.5	490.2	489.2	583.5	456.5	387.5	380.2	732.6
Exp.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H <sup>a</sup> :501.5 ± 2.5 kJ mol <sup>-1</sup>				C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H <sup>b</sup> :366.0 ± 13.0 kJ mol <sup>-1</sup>			

<sup>a</sup> Experimenteller Wert [80] für  $D_e$  korrigiert um ZPE von 32.9 kJ mol<sup>-1</sup> (siehe Abschnitt 4.2)

<sup>b</sup> Experimenteller Wert [81] für  $D_e$  korrigiert um ZPE von 31.7 kJ mol<sup>-1</sup> (siehe Abschnitt 4.2)

PAHs sind.

Für das kleinste hier untersuchte System [3,3] erhält man einen Wert für die Bindungsdissoziationsenergie  $D_e$  der Elementarreaktion A von 486.4 kJ mol<sup>-1</sup>. Dieser Wert ist ein wenig höher als die entsprechende Energie im Benzol (483.6 kJ mol<sup>-1</sup>, siehe Tabelle 4.2). Dieser Trend setzt sich bei Vergrößerung der PAH-Fläche nicht fort. Für das System [3,5] ergibt sich ein Wert für  $D_e$  von 482.3 kJ mol<sup>-1</sup>, welcher etwas kleiner als der Wert des Benzols ist. Für die beiden größten Systeme ([5,5] bzw. [5,7]), die hier berechnet wurden, erhält man Dissoziationsenergien von 479.8 bzw. 480.4 kJ mol<sup>-1</sup>. Betrachtet man die Reihe [5,3]-[7,3]-[9,3], so sieht man, daß die Dissoziationsenergie der Elementarreaktion A hauptsächlich von der Länge des zigzag-Randes und nicht von der Fläche des PAHs abhängt. Für das System [5,3] beträgt die Dissoziationsenergie schon 480.4 kJ mol<sup>-1</sup>. Für das [5,3]-System beträgt die Energie hingegen 482.3 kJ mol<sup>-1</sup>, ist also ca. 2 kJ mol<sup>-1</sup> höher.

Besteht ein signifikanter Unterschied in der Bindungsstärke eines H-Atoms am zigzag-Rand und am armchair-Rand? Die berechneten Dissoziationsenergien der Elementarreaktion B, also der Dissoziation eines H-Atoms am armchair-Rand, zeigen, daß diese Bindungen ein um nur ca. 10 kJ mol<sup>-1</sup> geringeren Energieinhalt gegenüber A besitzen (siehe Tabelle 4.2). So beträgt für das System [3,3]  $D_e$  der Elementarreaktion B 476.9 kJ mol<sup>-1</sup>. Das ist auch genau der Wert für das größte hier berechnete System [5,7]. Der Einfluß der Länge der armchair-Kante auf  $D_e$  wurde mit den Systemen [2,5]-[2,7]-[2,9]-[2,11] untersucht. Diese unterscheiden sich um nur 0.1 kJ mol<sup>-1</sup> und liegen bei 475.2 bzw. 475.3 kJ mol<sup>-1</sup>. Dies unterstreicht den lokalen Charakter der C-H-Bindung und die Ähnlichkeit der C-H-Bindung am zigzag- bzw. armchair-Rand. Die Differenzen der C-H-Bindungsstärke am zigzag- und armchair-Rand, die man hier erhält, sind zu gering, um daraus unterschiedliche Reaktivität der PAHs zu erklären. Zum anderen zeigen die berechneten Dissoziationsenergien, daß bei 1400 K, eine typische Temperatur bei pyrolytischen Prozessen, nur ein kleiner Teil der C-H-Bindungen dissoziiert sind. Das heißt in anderen Worten, daß ein Überschuß an Wasserstoff das Wachstum von Graphitschichten inhibiert, da reaktive Zentren besetzt werden. Damit wurden frühere Arbeiten von Hüttinger et. al. [86], [87] zur Rolle des Wasserstoffs bei der Kohlenstoffabscheidung auf eine physikalische Grundlage gestellt.

Elementarreaktion C, die Abstraktion eines H-Atoms in direkter Nachbarschaft zu einem radikalischen Zentrum, sollte einen niedrigeren Wert für  $D_e$  ergeben, weil sich bei dieser Reaktion eine Dreifachbindung ausbildet. Dies wird durch die Berechnungen bestätigt (siehe

#### 4. C-H- und C-CH<sub>3</sub>-Bindungsenergien in PAHs

Tabelle 4.2). Die Dissoziationsenergien liegen alle, wenn man das kleinste hier untersuchte System [3,3] unberücksichtigt läßt, in einem Bereich von 4 kJ mol<sup>-1</sup> und zwar bei 360 kJ mol<sup>-1</sup>. Der Wert der Referenzreaktion B liegt bei 476 kJ mol<sup>-1</sup>. Für die Elementarreaktion D, die Spaltung eines H-Atoms in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer Methyl-Gruppe, würde man im Vergleich zu B einen niedrigeren, im Vergleich zu Reaktion C einen höheren Wert der Dissoziationsenergie erwarten. Durch den sterischen Anspruch der Methyl-Gruppe wird eine Abstraktion des H-Atoms energetisch begünstigt; im Vergleich zu B (Destabilisierung des Eduktes). Bei Reaktion C wird das Produkt stabilisiert, so daß man hier einen höheren Wert der Dissoziationsenergie erwarten kann. Auch dies wird durch die Rechnungen bestätigt. Läßt man wiederum die Energie des [3,3]-Systems unberücksichtigt, so liegen die Dissoziationsenergien für alle Systeme bei 467 kJ mol<sup>-1</sup>, also ca. 7 kJ mol<sup>-1</sup> über dem Wert für Reaktion C und ca. 8 kJ mol<sup>-1</sup> unter dem Wert für Reaktion B. Interessanterweise beträgt der Wert für D<sub>e</sub> bei [3,3] der Reaktion C 478.7 kJ mol<sup>-1</sup>, was ein wenig höher ist als der Wert für Reaktion D. Dies läßt sich durch die Position des Reaktionszentrum erklären. Bei Reaktion B liegt das Reaktionszentrum für Elementarreaktion B auf der Ecke des PAHs und ist so kein reiner zigzag- bzw. armchair-Rand.

Tabelle 4.2.: Berechnete, adiabatische Dissoziationsenergien D<sub>e</sub> der Elementarreaktionen A, A', B, B', C, C' und D

System	A	B	C	D	A'	B'	C'
[3, 3]	486.4	476.9	367.2	478.7	427.6	404.8	300.4
[3, 5]	482.3	474.6	361.6	467.2	425.0	396.8	291.7
[5, 5]	479.8	476.7	359.8	468.8	424.5	398.7	289.6
[5, 7]	480.4	476.9	360.8	468.3	427.8	394.1	286.6
[5, 3]	480.4	—	—	—	425.0	—	—
[7, 3]	480.5	—	—	—	425.6	—	—
[9, 3]	481.0	—	—	—	425.9	—	—
[2, 5]	—	475.3	359.5	468.5	—	399.0	289.9
[2, 7]	—	475.2	359.9	468.5	—	397.4	288.7
[2, 9]	—	475.3	358.0	468.5	—	398.3	287.8
[2, 11]	—	475.3	357.7	466.2	—	396.7	287.3

Die Dissoziationsreaktionen einer Methyl-Gruppe (Reaktionen A', B' und C') zeigen analoges Verhalten von D<sub>e</sub> zu den Wasserstoffabstraktionsreaktionen. Für Elementarreaktion A' beträgt D<sub>e</sub> ca. 425 kJ mol<sup>-1</sup> (siehe Tabelle 4.2). D<sub>e</sub> für B' beträgt nur noch ca. 398 kJ mol<sup>-1</sup> und D<sub>e</sub> für C' liegt bei ungefähr 287 kJ mol<sup>-1</sup>. Der Energieunterschied zwischen A' und B' beträgt rund 25 kJ mol<sup>-1</sup>, während dieser bei A und B nur 5 kJ mol<sup>-1</sup> beträgt. Dies läßt sich durch die stärkere Destabilisierung des Eduktes im Falle der Methyl-Gruppe am armchair-Rand des PAHs erklären.

Wie man aus Tabelle 4.2 entnehmen kann, zeigen die Dissoziationsenergien der einzelnen Prozesse nur eine leichte Abhängigkeit von der Größe und der Gestalt des PAHs. So liegen die Werte von D<sub>e</sub>, falls man das kleinste hier untersuchte System [3,3] unberücksichtigt läßt, alle in einem Bereich von ca. 2 kJ mol<sup>-1</sup>. Faßt man die Reaktionen A,B und D zusammen,

#### 4. C-H- und C-CH<sub>3</sub>-Bindungsenergien in PAHs

so erhält man

$$D_e(\text{C-H}) = 476 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Prozesse A,B und D} \quad (4.1)$$

Korrigiert man empirisch die Ungenauigkeiten der verwendeten Methode BP86/SV(P), welche  $D_e$  um ca.  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei Benzol (siehe Tabelle 4.1) unterschätzt, und berücksichtigt man die ZPE auf BP86/SV(P)-Niveau von ca.  $33 \text{ kJ mol}^{-1}$ , so erhält man mit einem konservativen Fehler (Tabelle 4.2)

$$D_0(\text{C-H}) = 461 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Prozesse A,B und D.} \quad (4.2)$$

Für Prozeß C, die Abstraktion eines H-Atoms in direkter Nachbarschaft zu einem radikalischen Zentrum, ergibt sich dann analog (siehe Tabelle 4.2)

$$D_0(\text{C-H}) = 345 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Prozeß C.} \quad (4.3)$$

Schließlich ergibt sich für die Methylabstraktionsreaktionen in völliger Analogie

$$D_0(\text{C-C}) = 412 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Prozeß A'} \quad (4.4)$$

$$D_0(\text{C-C}) = 378 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Prozeß B'} \quad (4.5)$$

$$D_0(\text{C-C}) = 271 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Prozeß C'}. \quad (4.6)$$

#### 4.4. Geometrien

Es werden nun die durch den Abstraktionsprozeß induzierten, signifikanten Geometrieänderungen im folgenden diskutiert. Die Bezeichnungen der Strukturparameter ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Aus Tabelle 4.3 kann man entnehmen, dass die Strukturänderungen bei den Elementarreaktionen A,B und D alle vergleichbar sind. Dies konnte man erwarten, da die Bindungsenergien dieser Reaktionen sehr ähnlich sind. So werden die Bindungslängen der am Reaktionszentrum beteiligten Bindungen um ca.  $2 \text{ pm}$  verkürzt und der Winkel  $\alpha_1$  um ca.  $5.7^\circ$  vergrößert.

Durch die sterisch, anspruchsvollere Methyl-Gruppe werden die Strukturänderungen bei den Prozessen A' und B' gegenüber A und B stärker ausgeprägt. Bei diesen Elementarreaktionen ändern sich die Bindungslängen von einem typischen Wert von  $152 \text{ pm}$  um ca.  $3 \text{ pm}$  und der Winkel  $\alpha_1$  wächst zwischen  $8.0$  bis  $8.6^\circ$  (Tabelle 4.4).

Bei den Reaktionen C und C', die H- bzw. CH<sub>3</sub>-Abstraktion am armchair-Rand in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem radikalischen Zentrum, beobachtet man die stärksten Änderungen in der Struktur. Dies ist durch die Ausbildung einer Dreifachbindung und durch die damit verbundenen Bindungsverkürzungen erklärbar. So vergrößert sich der Winkel  $\alpha_1$  im Edukt um  $10$  bis  $13^\circ$ . Der Bindungsparameter  $r_2$ , an welcher die Dreifachbindung ausgebildet wird, verkürzt sich um  $11$  bis  $12 \text{ pm}$  und die Bindungslänge  $r_1$  wird um  $2.5$  bis  $3 \text{ pm}$  kleiner (Tabelle 4.5).

4. C-H- und C-CH<sub>3</sub>-Bindungsenergien in PAHs

Tabelle 4.3.: Bindungslängen- (in pm) und -winkeländerungen (in Grad) für die Elementarreaktionen A, B und D (Bezeichnungen siehe Abbildung 4.2)

Prozeß	A			B				D			
System	r <sub>0</sub> ,r <sub>1</sub> ,a <sub>1</sub>	Δr <sub>1</sub>	Δa <sub>1</sub>	r <sub>0</sub> ,r <sub>1</sub> ,r <sub>2</sub> ,a <sub>1</sub>	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δa <sub>1</sub>		Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δa <sub>1</sub>
[3, 3]	r <sub>0</sub> =110.3 r <sub>1</sub> =141.0 a <sub>1</sub> =121.9	-1.9	+5.8	r <sub>0</sub> =109.9 r <sub>1</sub> =140.4 r <sub>2</sub> =141.5 a <sub>1</sub> =122.0	-2.1	-2.0	+5.6	110.3 137.6 142.7 122.9	-1.8	-2.6	+6.4
[3, 5]	110.3 141.2 121.8	-1.8	+5.8	109.9 141.4 139.0 121.9	-2.1	-1.9	+5.7	109.9 139.8 140.2 125.0	-1.7	-2.6	+5.8
[5, 5]	110.3 141.6 122.0	-1.8	+5.7	110.0 141.3 139.0 121.7	-2.1	-2.0	+5.7	109.9 140.2 139.6 124.8	-1.9	-2.3	+5.9
[5, 7]	110.3 141.5 121.9	-1.9	+5.7	109.8 141.6 138.7 121.7	-2.2	-2.0	+5.6	109.9 140.2 139.6 124.8	-1.9	-2.4	+5.7
[5, 3]	110.3 141.8 122.1	-1.8	+5.8	—	—	—	—	—	—	—	—
[7, 3]	110.4 141.7 122.2	-1.8	+5.6	—	—	—	—	—	—	—	—
[9, 3]	110.3 141.6 122.1	-1.8	+5.7	—	—	—	—	—	—	—	—
[2, 5]	—	—	—	110.0 140.5 139.9 122.0	-2.1	-2.1	+5.8	109.9 139.5 140.0 125.1	-2.0	-2.5	+5.9
[2, 7]	—	—	—	109.9 140.9 139.6 122.0	-2.1	-2.1	+5.7	109.5 139.8 140.8 125.2	-2.0	-2.5	+5.9
[2, 9]	—	—	—	109.9 141.1 139.4 122.0	-2.1	-2.0	+5.8	109.9 140.1 140.5 125.1	-2.0	-2.4	+5.8
[2, 11]	—	—	—	109.9 141.3 139.3 122.0	-2.1	-2.1	+5.7	109.8 140.0 140.2 125.2	-1.9	-2.3	+5.8

4. C-H- und C-CH<sub>3</sub>-Bindungsenergien in PAHs

Tabelle 4.4.: Bindungslängen- (in pm) und -winkeländerungen (in Grad) für die Elementarreaktionen A' und B' (Bezeichnungen siehe Abbildung 4.2)

Prozeß	A'			B'			
System	r <sub>0</sub> ,r <sub>1</sub> ,a <sub>1</sub>	Δr <sub>1</sub>	Δa <sub>1</sub>	r <sub>0</sub> ,r <sub>1</sub> ,r <sub>2</sub> ,a <sub>1</sub>	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δa <sub>1</sub>
[3, 3]	r <sub>0</sub> =151.3 r <sub>1</sub> =142.7  a <sub>1</sub> =119.5	-3.6	+8.2	r <sub>0</sub> =151.5 r <sub>1</sub> =143.0 r <sub>2</sub> =142.7 a <sub>1</sub> =119.7	-4.7	-3.3	+8.0
[3, 5]	151.2 142.8  119.4	-3.5	+8.1	151.8 143.6 140.2 119.3	-4.4	-3.3	+8.3
[5, 5]	151.1 143.2  119.6	-3.4	+8.1	152.0 144.0 139.9 119.1	-4.8	-2.9	+8.4
[5, 7]	151.1 143.2  119.5	-3.5	+8.1	152.0 144.4 139.6 118.9	-5.0	-2.8	+8.5
[5, 3]	151.0 143.3  119.7	-3.6	+8.1	—	—	—	—
[7, 3]	151.1 143.3  119.7	-3.5	+8.1	—	—	—	—
[9, 3]	151.1 143.2  119.7	-3.5	+8.1	—	—	—	—
[2, 5]	—	—	—	151.9 143.1 141.0 119.5	-4.7	-3.3	+8.4
[2, 7]	—	—	—	151.9 143.5 140.9 119.4	-4.7	-3.3	+8.3
[2, 9]	—	—	—	151.9 143.7 140.5 119.4	-4.7	-3.2	+8.4
[2, 11]	—	—	—	152.0 143.1 140.2 119.1	-4.8	-2.9	+8.6

4. C-H- und C-CH<sub>3</sub>-Bindungsenergien in PAHs

Tabelle 4.5.: Bindungslängen- (in pm) und -winkeländerungen (in Grad) für die Elementarreaktionen C und C' (Bezeichnungen siehe Abbildung 4.2)

Prozeß	C			C'				
System	r <sub>0</sub> ,r <sub>1</sub> ,r <sub>2</sub> ,a <sub>1</sub>	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δa <sub>1</sub>		Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δa <sub>1</sub>
[3, 3]	r <sub>0</sub> =110.3 r <sub>1</sub> =139.6 r <sub>2</sub> =139.5 a <sub>1</sub> =116.9	-2.3	-12.4	+12.1	151.8 143.8 140.1 116.6	-6.5	-13.1	+12.4
[3, 5]	110.1 142.6 137.0 118.3	-3.0	-11.0	+9.8	152.0 144.7 137.6 116.0	-5.1	-11.7	+13.0
[5, 5]	110.1 142.7 137.0 118.2	-2.7	-11.1	+9.7	152.1 144.8 137.6 115.9	-4.8	-11.7	+12.0
[5, 7]	110.1 142.7 137.0 118.2	-2.7	-11.1	+9.7	152.2 145.1 137.3 115.7	-5.1	-11.5	+12.1
[2, 5]	110.1 141.7 137.8 118.5	-2.5	-11.5	+9.8	152.0 143.8 138.5 116.2	-4.6	-12.2	+12.1
[2, 7]	110.1 141.9 137.6 118.5	-2.4	-11.4	+9.5	152.0 142.2 138.1 116.1	-4.6	-12.1	+11.9
[2, 9]	110.1 142.4 137.4 118.5	-2.6	-11.3	+9.8	152.1 144.5 138.1 116.2	-4.7	-12.0	+12.0
[2, 11]	110.1 142.5 137.3 118.5	-2.5	-11.2	+9.6	152.1 144.7 137.8 116.0	-4.8	-11.8	+12.1

## 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Implementation des Universal Force Fields (UFF) von Rappé (1992) in das TURBOMOLE Programmsystem vorgestellt. Es wurde untersucht, in wie weit eine Vorooptimierung der Geometrie und die Berechnung der Hesse-Matrix mit UFF eine nachfolgende DFT-Berechnung beschleunigen kann. Benutzt man  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  als Startwert der Hesse-Matrix, so ist eine Geometrieoptimierung mit kartesischen Koordinaten so effizient wie eine Optimierung im Raum der redundanten internen Koordinaten. Dies gilt vor allem für Verbindungen, die keine Übergangsmetalle enthalten. Bei den Übergangsmetallkomplexen ist die Kraftfeld-Näherung zu ungenau, so daß die berechnete Hesse-Matrix  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  eine zu grobe Näherung für die exakte Hesse-Matrix darstellt. Bei sterisch beladenen Molekülen, für welche sehr schwierig (oder gar nicht) interne Koordinaten definiert werden können, muß man mit kartesischen Koordinaten optimieren. Für kartesische Koordinaten beschleunigt  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  die Geometrieoptimierung für alle Verbindungen um rund 50 % gegenüber einer Diagonalmatrix als Startwert.

Es wurden die adiabatischen Bindungsenergien von verschiedenen C-H und C-CH<sub>3</sub>-Bindungen an verschiedenen aktiven Zentren von PAHs verschiedener Größe und Gestalt mit der Dichtefunktionalmethode berechnet. Um die Abhängigkeit der Bindungsenergien von der Größe des PAHs zu bestimmen, wurde ein einfaches 'Aufbauprinzip' für die PAHs gewählt. Die sieben untersuchten Elementarreaktionen an einem typischen PAH sind schematisch in Kapitel 4 in Abbildung 4.2 dargestellt. Reaktion A steht für eine Spaltung einer C-H-Bindung am zigzag-Rand eines PAHs. Die entsprechende Spaltung einer C-CH<sub>3</sub> Bindung wird mit A' bezeichnet. Die Dissoziationsreaktionen von C-H bzw. C-CH<sub>3</sub> am armchair-Rand werden mit B bzw. B' bezeichnet. Am armchair-Rand gibt es noch eine zusätzliche Reaktion: die Dissoziation in direkter Nachbarschaft zu einem radikalischen Zentrum. Die Dissoziation eines H-Atoms wird mit C, die einer Methyl-Gruppe mit C' bezeichnet. Die letzte Reaktion, deren Bindungsenergie untersucht wurde, ist die Abstraktion eines H-Atoms am armchair-Rand in direkter Nachbarschaft zu einer Methyl-Gruppe (Reaktion D). Es zeigte sich, daß die Dissoziationsenergien nur leicht von der Größe und Gestalt des PAH abhängen und es ergaben sich folgende Werte für die Dissoziationsenergien D<sub>0</sub> für den Wasserstoff:

$$D_0(\text{C-H}) = 461 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Prozesse A,B und D} \quad (5.1)$$

$$D_0(\text{C-H}) = 345 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Prozeß C.} \quad (5.2)$$

Die berechneten Dissoziationsenergien der Elementarreaktionen A, B und D zeigen, daß bei 1400 K, eine typische Temperatur bei pyrolytischen Prozessen, nur ein kleiner Teil der C-H-Bindungen dissoziiert sind. Das bedeutet, daß ein Überschuß an Wasserstoff das Wachstum von Graphitschichten inhibiert, da die reaktiven Zentren besetzt sind. Damit wurden frühere Arbeiten von Hüttinger et. al. [86], [87] zur Rolle des Wasserstoffs bei der Kohlenstoffabscheidung auf eine physikalische Grundlage gestellt. Für die Methylabstraktionsreaktionen

## 5. Zusammenfassung

ergeben sich folgende Werte:

$$D_0(\text{C-C}) = 412 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Proze\ss A}' \quad (5.3)$$

$$D_0(\text{C-C}) = 378 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Proze\ss B}' \quad (5.4)$$

$$D_0(\text{C-C}) = 271 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ Proze\ss C}'. \quad (5.5)$$

# A. Nomenklatur

Operatoren werden mit einem Dach  $\hat{O}$ , Vektoren mit einem Unterstrich z.B.  $\underline{r}$  und Matrizen durch doppeltes Unterstreichen z.B.  $\underline{\underline{C}}$  gekennzeichnet.

Die Gesamtwellenfunktion  $\Phi$  ist eine Funktion aller Elektronenkoordinaten  $\underline{r}_i$  und aller Spinkoordinaten  $\omega_i$  :

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) \\ \text{mit} \quad \underline{x}_i &= \{\underline{r}_i, \omega_i\}. \end{aligned}$$

$\Phi$  wird als Slaterdeterminante angesetzt:

$$\Phi = |\phi_i(\underline{x}_1)\phi_j(\underline{x}_2)\dots\phi_k(\underline{x}_N)\rangle = \sqrt{\frac{1}{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\underline{x}_1) & \phi_j(\underline{x}_1) & \cdots & \phi_k(\underline{x}_1) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \phi_i(\underline{x}_N) & \phi_j(\underline{x}_N) & \cdots & \phi_k(\underline{x}_N) \end{vmatrix}$$

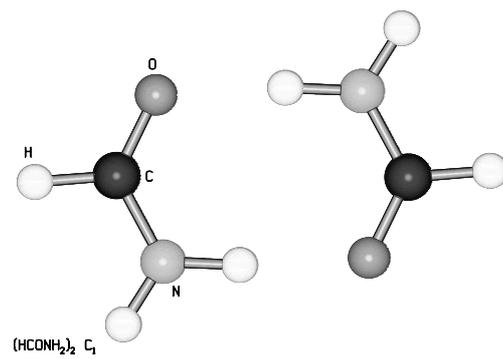
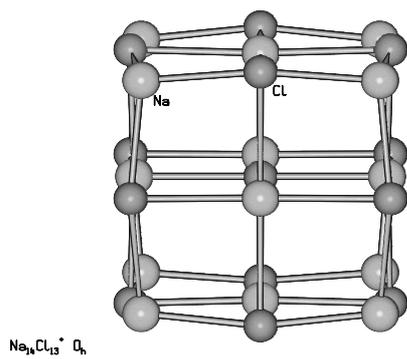
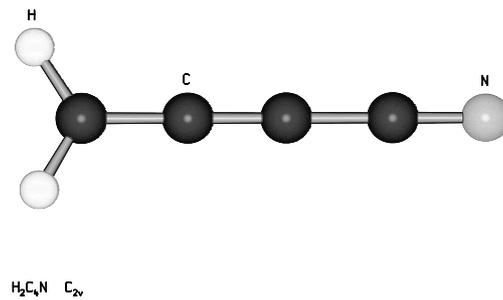
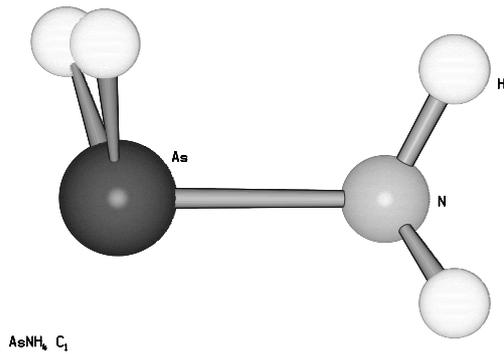
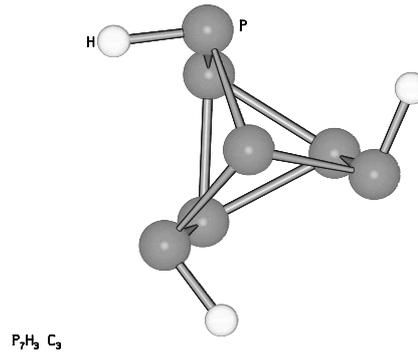
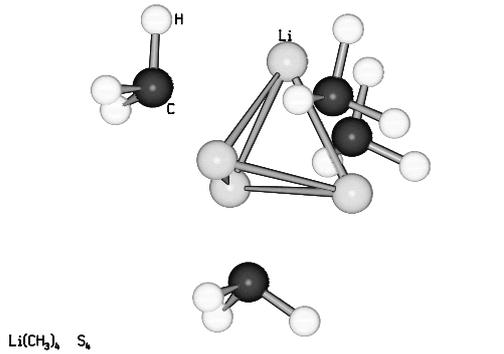
Die Einteilchenfunktionen  $\phi_i$  sind die Spinorbitale und sind Funktionen der Koordinaten eines Elektrons und dessen Spinfunktion. Die räumlichen Orbitale  $\psi_i$  sind Funktionen der Koordinaten eines Elektrons und unabhängig von der Spinfunktion. Die Indizes  $a, b$  der Orbitalfunktionen stehen für besetzte Orbitale und  $r, s$  stehen für virtuelle Orbitale.

Für die auftretenden Integrale werden die üblichen Dirac-Abkürzungen benutzt [13], wobei diese Abkürzungen auch für räumliche Orbitale benutzt werden:

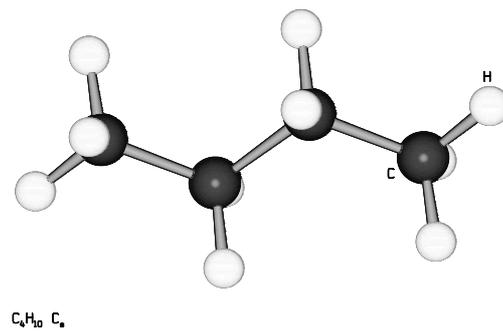
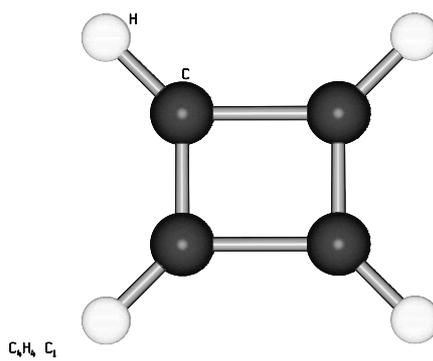
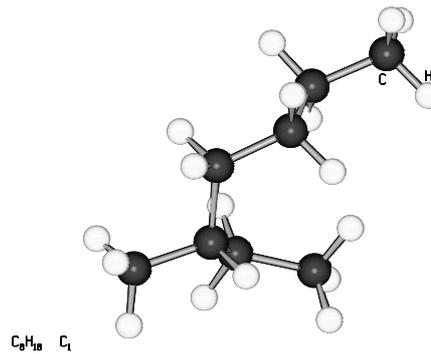
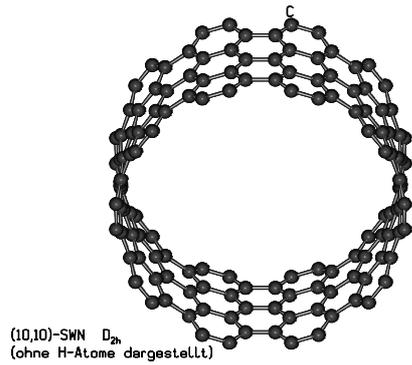
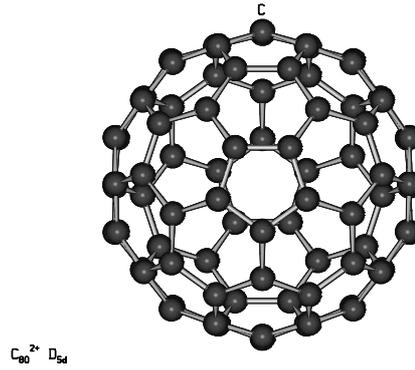
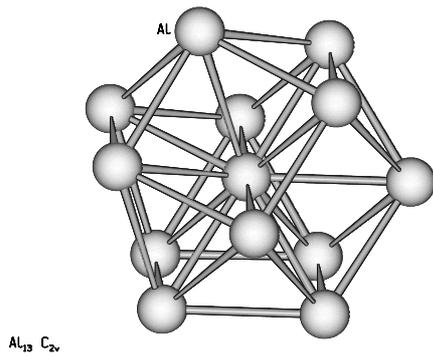
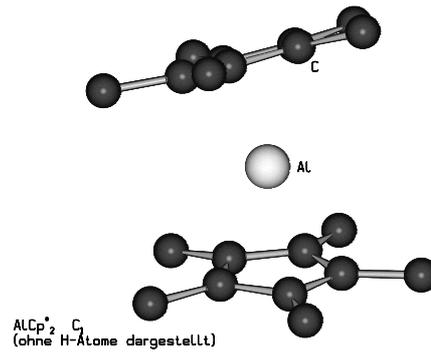
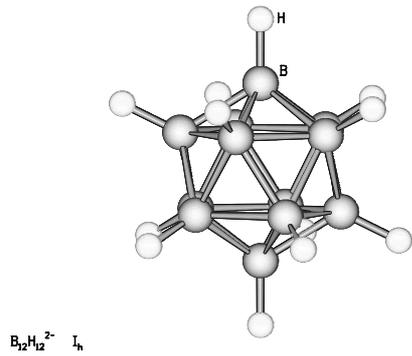
$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle &= \int d\underline{x}_1 \dots d\underline{x}_N \Phi^* \hat{H} \Phi \\ \langle i | j \rangle &= \int d\underline{x}_k \phi_i^*(\underline{x}_k) \phi_j(\underline{x}_k) \\ \langle i | \hat{h} | j \rangle &= \int d\underline{x}_1 \phi_i^*(\underline{x}_1) \hat{h}(\underline{r}_1) \phi_j(\underline{x}_1) \\ \langle ij | kl \rangle &= \int d\underline{x}_1 d\underline{x}_2 \phi_i^*(\underline{x}_1) \phi_j^*(\underline{x}_2) r_{12}^{-1} \phi_k(\underline{x}_1) \phi_l(\underline{x}_2) \\ \langle ij || kl \rangle &= \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle \end{aligned}$$

# B. Hauptgruppenelement-Verbindungen (HP)

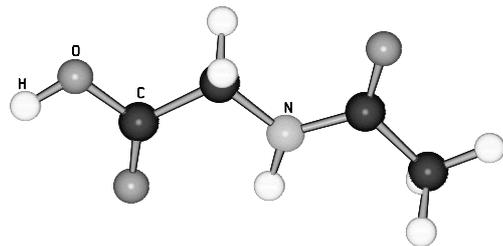
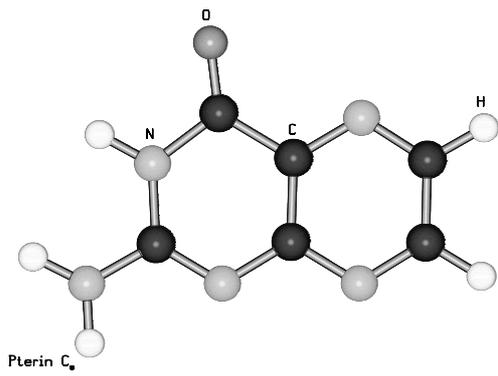
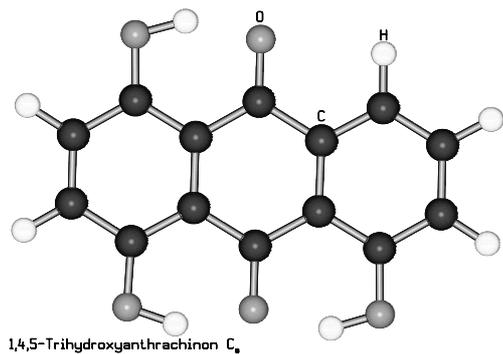
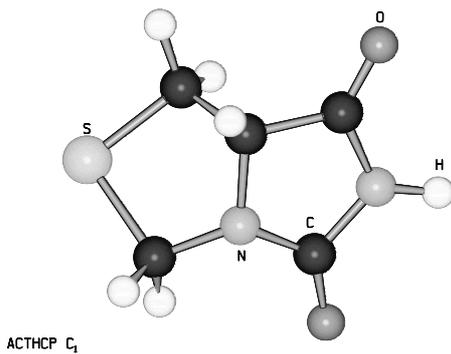
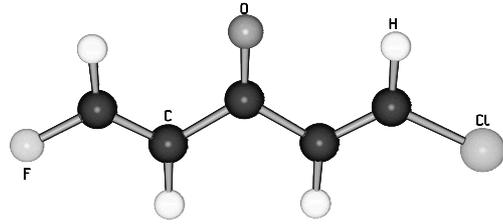
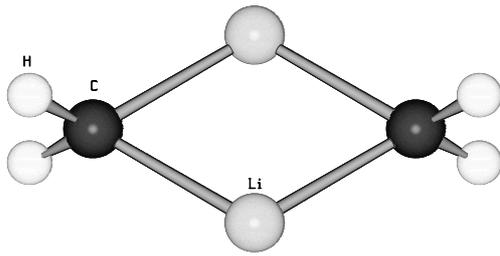
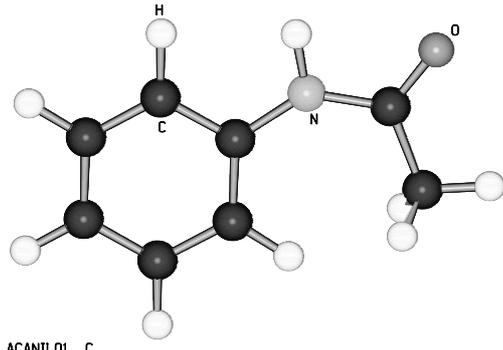
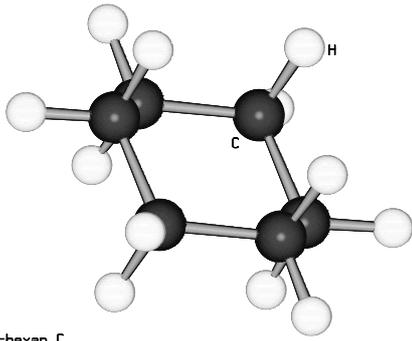
## B.1. Strukturen der Moleküle



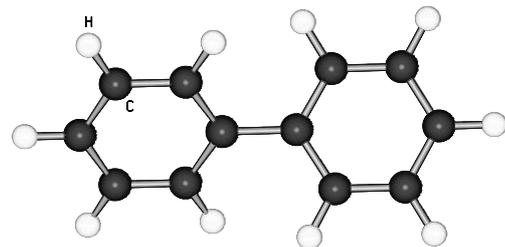
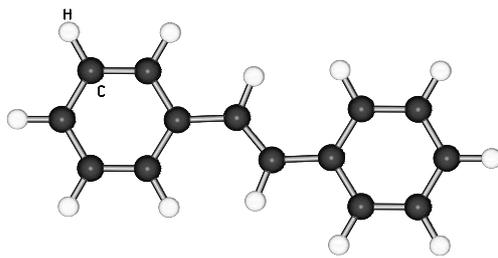
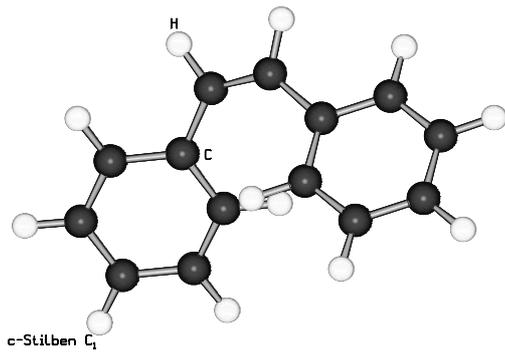
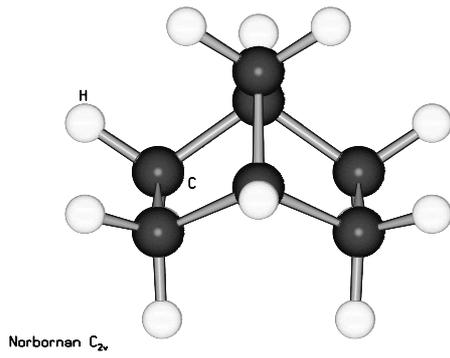
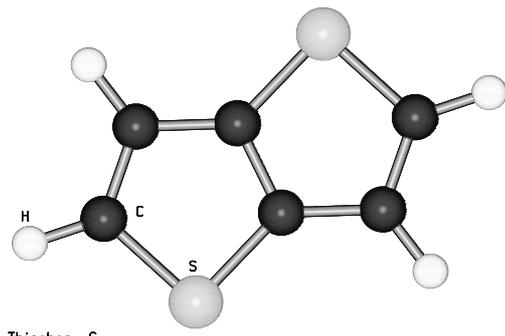
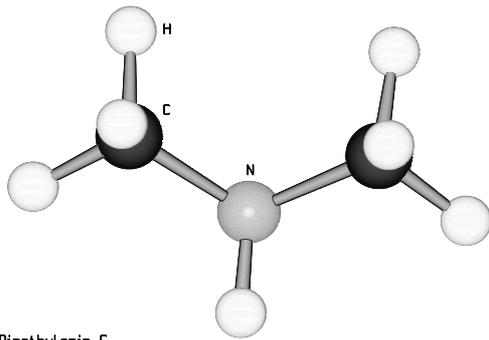
B. Hauptgruppenelement-Verbindungen (HP)



B. Hauptgruppenelement-Verbindungen (HP)



B. Hauptgruppenelement-Verbindungen (HP)



## B.2. Anzahl der Geometriezyklen

Tabelle B.1.: Anzahl der Optimierungszyklen<sup>a</sup> zur Bestimmung der Grundzustandsgeometrie im Raum der kartesischen Koordinaten mit  $\underline{H}^{UFF}$  (UFF) und mit einer Diagonalmatrix (DIAG) als Startwert und zwei Parametersätzen für den Geometrieoptimierer RELAX

Molekül	Anzahl der		$ g^{(1)} $ /a.u.	DEFAULT <sup>b</sup>		NOLIMIT <sup>c</sup>	
	Atome	Symmetrie		UFF	DIAG	UFF	DIAG
Li <sub>4</sub> Me <sub>4</sub>	20	S <sub>4</sub>	0.3230	17	16	9	11
P <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	10	C <sub>3</sub>	0.0432	6	13	6	13
AsNH <sub>4</sub>	6	C <sub>1</sub>	0.0227	7	24	10	28
Na <sub>14</sub> Cl <sub>13</sub> <sup>+</sup>	27	O <sub>h</sub>	0.8256	38	18	13	12
H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	7	C <sub>2v</sub>	0.2889	7	10	8	12
(HCONH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10	C <sub>1</sub>	0.1238	18	45	10	31
B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> <sup>2-</sup>	24	I <sub>h</sub>	0.1677	7	7	6	7
AlCp <sub>2</sub> <sup>*</sup>	41	C <sub>1</sub>	0.2916	134	181	75	157
Al <sub>13</sub>	13	C <sub>2v</sub>	0.1826	13	10	7	7
C <sub>80</sub> <sup>2+</sup>	80	D <sub>5d</sub>	0.5748	21	25	9	14
(10,10)-Nanotube	180	D <sub>2h</sub>	0.2747	33	44	10	46
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	26	C <sub>1</sub>	0.0384	15	53	13	53
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	8	C <sub>1</sub>	0.4556	9	9	7	11
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>(d)</sup>	8	C <sub>1</sub>	0.1438	6	9	6	9
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	14	C <sub>1</sub>	0.0228	7	16	7	16
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	18	C <sub>s</sub>	0.0238	5	13	5	13
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Li <sub>2</sub>	8	D <sub>2h</sub>	0.0472	5	9	5	9
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OFCI	12	C <sub>s</sub>	0.2593	10	21	8	26
ACTHCP	16	C <sub>1</sub>	0.2916	35	56	19	62
THAQ <sup>e</sup>	27	C <sub>s</sub>	0.1989	15	56	12	49
Pterin	17	C <sub>s</sub>	0.1270	8	27	8	27
ACYGLY11	15	C <sub>s</sub>	0.2605	10	31	9	45
ACANIL01	19	C <sub>s</sub>	0.0780	8	30	8	30
Dimethylamin	10	C <sub>1</sub>	0.0294	8	27	7	27
Thiophen	12	C <sub>2h</sub>	0.1127	6	13	6	13
Norbornan	19	C <sub>2v</sub>	0.0485	5	13	5	13
c-Stilben	26	C <sub>1</sub>	0.0601	27	108	46	108
t-Stilben	26	C <sub>1</sub>	0.0738	14	48	22	48
Biphenyl	22	C <sub>1</sub>	0.0515	9	14	9	14

<sup>(a)</sup> Konvergenzkriterien  $\Delta E \leq 10^{-6}$  a.u. und L<sub>2</sub>-Norm des Gradienten  $\leq 10^{-3}$  a.u.

<sup>(b)</sup> RELAX-Parameter DEFAULT: dqmax=0.3

<sup>(c)</sup> RELAX-Parameter NOLIMIT: dqmax=10.3

<sup>(d)</sup> Atomtypen der Kraftfeldberechnung werden variiert (siehe Abschnitt 3.2.2).

<sup>(e)</sup> 1,4,5-Trihydroxyanthrachinon

B. Hauptgruppenelement-Verbindungen (HP)

Tabelle B.2.: Anzahl der Optimierungszyklen<sup>a</sup> zur Bestimmung der Grundzustandsgeometrie im Raum der redundanten, internen Koordinaten mit  $\underline{H}^{UFF}$  (UFF) und mit einer Diagonalmatrix (DIAG) als Startwert und zwei Parametersätzen für den Geometrieoptimierer RELAX

Molekül	Anzahl der		$ g^{(1)} $ /a.u.	DEFAULT <sup>b</sup>		NOLIMIT <sup>c</sup>	
	Atome	Symmetrie		UFF	DIAG	UFF	DIAG
Li <sub>4</sub> Me <sub>4</sub>	20	S <sub>4</sub>	0.3230	14	13	9	10
P <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	10	C <sub>3</sub>	0.0432	6	9	6	9
AsNH <sub>4</sub>	6	C <sub>1</sub>	0.0227	7	10	7	10
Na <sub>14</sub> Cl <sub>13</sub> <sup>+</sup>	27	O <sub>h</sub>	0.8256	21	21	11	10
H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	7	C <sub>2v</sub>	0.2889	7	8	6	8
(HCONH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10	C <sub>1</sub>	0.1238	16	19	10	20
B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> <sup>2-</sup>	24	I <sub>h</sub>	0.1677	6	7	6	7
AlCp <sub>2</sub> <sup>*</sup>	41	C <sub>1</sub>	0.2916	64	60	57	63
Al <sub>13</sub>	13	C <sub>2v</sub>	0.1826	13	11	8	8
C <sub>80</sub> <sup>2+</sup>	80	D <sub>5d</sub>	0.5748	7	9	7	12
(10,10)-Nanotube	180	D <sub>2h</sub>	0.2747	7	8	6	7
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	26	C <sub>1</sub>	0.0384	7	13	8	13
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	8	C <sub>1</sub>	0.4556	8	7	6	6
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>(d)</sup>	8	C <sub>1</sub>	0.1438	6	5	5	5
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	14	C <sub>1</sub>	0.0228	5	5	5	5
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	18	C <sub>s</sub>	0.0238	4	5	4	5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Li <sub>2</sub>	8	D <sub>2h</sub>	0.0472	5	7	5	7
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OFCI	12	C <sub>s</sub>	0.2593	10	8	7	10
ACTHCP	16	C <sub>1</sub>	0.2916	16	21	16	30
THAQ <sup>e</sup>	27	C <sub>s</sub>	0.1989	11	14	11	16
Pterin	17	C <sub>s</sub>	0.1270	7	8	7	9
ACYGLY11	15	C <sub>s</sub>	0.2605	9	8	7	7
ACANIL01	19	C <sub>s</sub>	0.0780	7	8	7	12
Dimethylamin	10	C <sub>1</sub>	0.0294	6	9	6	9
Thiophen	12	C <sub>2h</sub>	0.1127	6	11	6	13
Norbornan	19	C <sub>2v</sub>	0.0485	4	5	4	5
<i>c</i> -Stilben	26	C <sub>1</sub>	0.0601	14	21	14	19
<i>t</i> -Stilben	26	C <sub>1</sub>	0.0738	7	10	7	12
Biphenyl	22	C <sub>1</sub>	0.0515	7	9	7	9

<sup>(a)</sup> Konvergenzkriterien  $\Delta E \leq 10^{-6}$  a.u. und L<sub>2</sub>-Norm des Gradienten  $\leq 10^{-3}$  a.u.

<sup>(b)</sup> RELAX-Parameter DEFAULT: dqmax=0.3

<sup>(c)</sup> RELAX-Parameter NOLIMIT: dqmax=10.3

<sup>(d)</sup> Atomtypen der Kraftfeldberechnung werden variiert (siehe Abschnitt 3.2.2).

<sup>(e)</sup> 1,4,5-Trihydroxyanthrachinon

B.3. Reduktionsfaktor  $R_G$ Tabelle B.3.:  $R_G$  in % (siehe Abschnitt 3.1) für Optimierungen mit kartesischen Koordinaten und zwei Parametersätzen für RELAX (DEFAULT und NOLIMIT)

Molekül	Anzahl der		$ g^{(1)} $ /a.u.	DEFAULT		NOLIMIT	
	Atome	Symmetrie		UFF	DIAG	UFF	DIAG
Li <sub>4</sub> Me <sub>4</sub>	20	S <sub>4</sub>	0.3230	11.5	33.1	67.2	48.1
P <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	10	C <sub>3</sub>	0.0432	39.9	0.2	57.0	0.2
AsNH <sub>4</sub>	6	C <sub>1</sub>	0.0227	35.1	39.7	44.2	39.7
Na <sub>14</sub> Cl <sub>13</sub> <sup>+</sup>	27	O <sub>h</sub>	0.8256	7.9	18.4	96.6	50.8
H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	7	C <sub>2v</sub>	0.2889	47.7	60.1	79.7	-129.7
(HCONH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10	C <sub>1</sub>	0.1238	-0.9	16.1	60.7	7.0
B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> <sup>2-</sup>	24	I <sub>h</sub>	0.1677	23.8	35.1	47.7	35.1
AlCp <sub>2</sub> <sup>*</sup>	41	C <sub>1</sub>	0.2916	3.3	26.6	77.2	29.0
Al <sub>13</sub>	13	C <sub>2v</sub>	0.1826	25.2	33.5	78.9	34.3
C <sub>80</sub> <sup>2+</sup>	80	D <sub>5d</sub>	0.5748	10.9	-21.7	65.8	-35.3
(10,10)-Nanotube	180	D <sub>2h</sub>	0.2747	3.5	-3.4	68.5	-3.4
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	26	C <sub>1</sub>	0.0384	48.9	31.9	64.3	31.9
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	8	C <sub>1</sub>	0.4556	57.7	59.0	95.8	-37.4
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>(a)</sup>	8	C <sub>1</sub>	0.1438	72.4	-25.8	72.4	-25.8
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	14	C <sub>1</sub>	0.0228	60.0	32.0	60.0	32.0
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	18	C <sub>s</sub>	0.0238	80.5	23.2	80.5	23.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Li <sub>2</sub>	8	D <sub>2h</sub>	0.0472	78.4	41.7	73.3	41.7
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OFCI	12	C <sub>s</sub>	0.2593	39.5	55.8	65.6	-112.0
ACTHCP	16	C <sub>1</sub>	0.2916	38.6	51.2	73.3	-290.1
THAQ <sup>b</sup>	27	C <sub>s</sub>	0.1989	44.3	36.1	64.8	-47.1
Pterin	17	C <sub>s</sub>	0.1270	38.9	0.2	57.0	0.2
ACYGLY11	15	C <sub>s</sub>	0.2605	47.0	55.7	76.3	-146.1
ACANIL01	19	C <sub>s</sub>	0.0780	35.4	15.8	61.1	15.8
Dimethylamin	10	C <sub>1</sub>	0.0294	46.0	48.0	56.6	48.0
Thiophen	12	C <sub>2h</sub>	0.1127	51.3	12.7	72.4	12.7
Norbornan	19	C <sub>2v</sub>	0.0485	87.5	29.3	87.5	29.3
c-Stilben	26	C <sub>1</sub>	0.0601	77.2	-1.9	78.1	-1.9
t-Stilben	26	C <sub>1</sub>	0.0738	64.0	-1.7	70.6	-1.7
Biphenyl	22	C <sub>1</sub>	0.0515	81.3	-2.4	81.2	-2.4

<sup>(a)</sup> Kraftfeldberechnung wurde optimiert (siehe Abschnitt 3.2.2).<sup>(b)</sup> 1,4,5-Trihydroxyanthrachinon

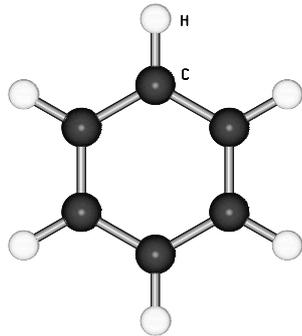
### B.4. Beschleunigungsfaktoren $\bar{A}$ , $\bar{B}$

Tabelle B.4.: Beschleunigungsfaktoren  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  (in Klammern) in % der Kraftfeld Hesse-Matrix  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  (siehe Abschnitt 3.1) für Optimierungen im Raum der kartesischen (CART) und der redundant, internen Koordinaten (IRED) mit zwei verschiedenen RELAX Parametersätzen (DEFAULT und NOLIMIT).

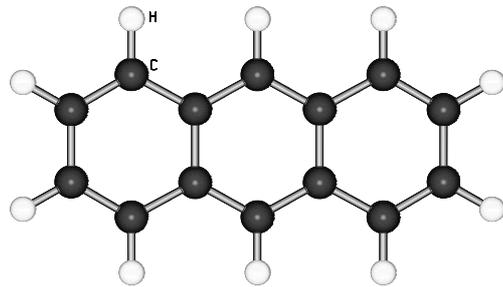
$\underline{\underline{H}}^{UFF} \rightarrow$ Diagonalmatrix $\downarrow$		CART		IRED	
		DEFAULT	NOLIMIT	DEFAULT	NOLIMIT
CART	DEFAULT	39.4 (46.8)	54.4 (61.4)	54.6 (67.5)	62.1 (61.4)
	NOLIMIT	30.9 (44.8)	51.4 (59.9)	49.5 (66.3)	59.1 (70.9)
IRED	DEFAULT	-28.6 (-44.1)	-1.4 (-4.6)	13.3 (12.0)	23.8 (24.1)
	NOLIMIT	-34.0 (-41.3)	-1.6 (-2.5)	10.0 (13.8)	23.3 (25.6)

# C. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

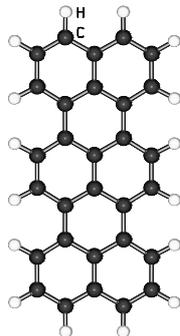
## C.1. Strukturen der Moleküle



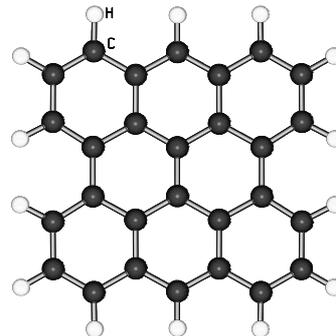
(1,1)  $D_{6h}$



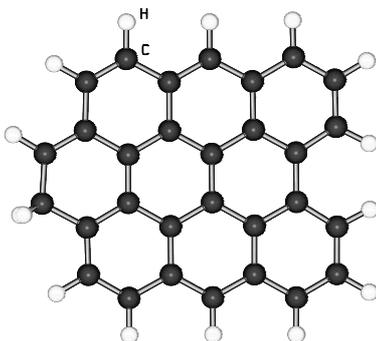
(3,1)  $D_{2h}$



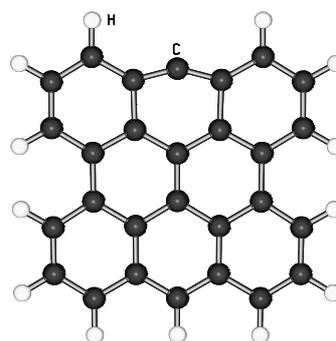
(2,5)  $D_{2h}$



(3,3)  $D_{2h}$

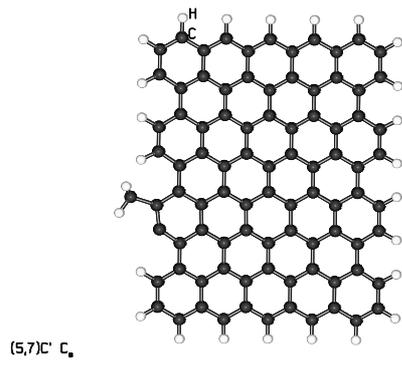


$C_{30}H_{18}$   $C_1$



(3,3)A  $C_{2v}$

C. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)



## C.2. Anzahl der Geometriezyklen

Tabelle C.1.: Anzahl der Optimierungszyklen<sup>a</sup> zur Bestimmung der Grundzustandsgeometrie im Raum der redundanten, internen und kartesischen Koordinaten mit  $\underline{H}^{UFF}$  (UFF) und mit einer Diagonalmatrix (DIAG) als Startwert und zwei Parametersätzen für den Geometrieoptimierer RELAX

Raum der kartesischen Koordinaten							
Molekül	Anzahl der Atome	Symmetrie	$\frac{ g^{(1)} }{\text{a.u.}}$	DEFAULT <sup>b</sup>		NOLIMIT <sup>c</sup>	
				UFF	DIAG	UFF	DIAG
(1,1)	6	D <sub>6h</sub>	0.1055	6	6	4	6
C <sub>30</sub> H <sub>15</sub>	45	C <sub>1</sub>	0.1348	8	26	8	27
(3,1)	24	D <sub>2h</sub>	0.1100	6	15	5	15
(2,5)	46	D <sub>2h</sub>	0.2001	10	30	8	29
(3,3)	42	D <sub>2h</sub>	0.1943	11	25	8	25
(3,3)A	43	C <sub>2v</sub>	0.2608	12	26	10	26
(5,7)C'	117	C <sub>s</sub>	0.1737	10	53	12	54

Raum der redundanten, internen Koordinaten							
Molekül	Anzahl der Atome	Symmetrie	$\frac{ g^{(1)} }{\text{a.u.}}$	DEFAULT <sup>b</sup>		NOLIMIT <sup>c</sup>	
				UFF	DIAG	UFF	DIAG
(1,1)	6	D <sub>6h</sub>	0.1055	4	4	4	4
C <sub>30</sub> H <sub>15</sub>	45	C <sub>1</sub>	0.1348	8	7	7	7
(3,1)	24	D <sub>2h</sub>	0.1100	5	6	5	6
(2,5)	46	D <sub>2h</sub>	0.2001	6	6	7	7
(3,3)	42	D <sub>2h</sub>	0.1943	6	6	6	6
(3,3)A	43	C <sub>2v</sub>	0.2608	8	8	9	8
(5,7)C'	117	C <sub>s</sub>	0.1737	11	12	10	12

<sup>(a)</sup> Konvergenzkriterien  $\Delta E \leq 10^{-3}$  a.u. und L<sub>2</sub>-Norm des Gradienten  $\leq 10^{-6}$  a.u.<sup>(b)</sup> RELAX-Parameter DEFAULT: dqmax=0.3<sup>(c)</sup> RELAX-Parameter NOLIMIT: dqmax=10.3

### C.3. Reduktionsfaktor $R_G$

Tabelle C.2.:  $R_G$  in % (siehe Abschnitt 3.1) für Optimierungen im Raum der kartesischen Koordinaten und zwei Parametersätzen für RELAX (DEFAULT und NOLIMIT)

Molekül	Anzahl der		$ g^{(1)} $ /a.u.	DEFAULT		NOLIMIT	
	Atome	Symmetrie		UFF	DIAG	UFF	DIAG
(1,1)	6	$D_{6h}$	0.1055	74.8	-5.6	90.7	-5.6
$C_{30}H_{15}$	45	$C_1$	0.1348	28.9	-47.7	72.4	-48.4
(3,1)	24	$D_{2h}$	0.1100	63.5	-43.2	75.6	-43.2
(2,5)	46	$D_{2h}$	0.2001	16.7	-14.9	77.8	-15.1
(3,3)	42	$D_{2h}$	0.1943	4.8	-16.6	77.4	-16.6
(3,3)A	43	$C_{2v}$	0.2608	9.2	24.8	64.9	3.1
(5,7)C'	117	$C_s$	0.1737	70.0	10.1	70.0	-6.3

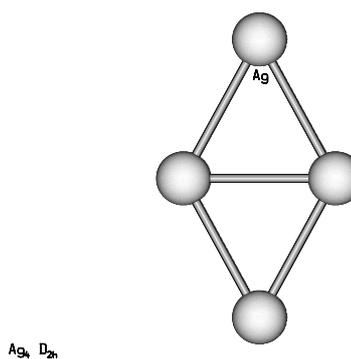
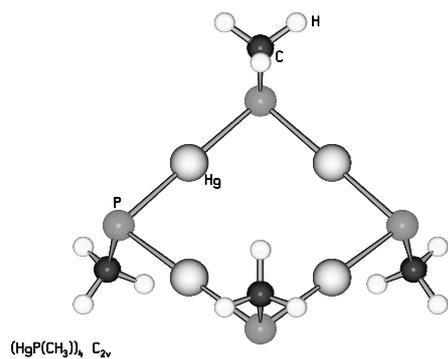
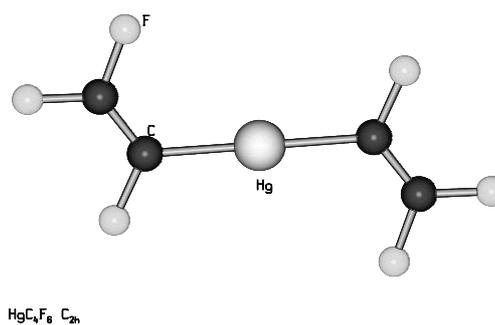
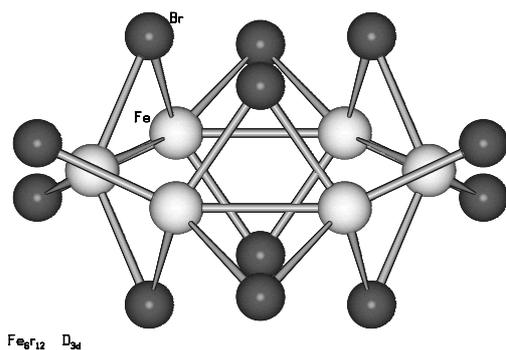
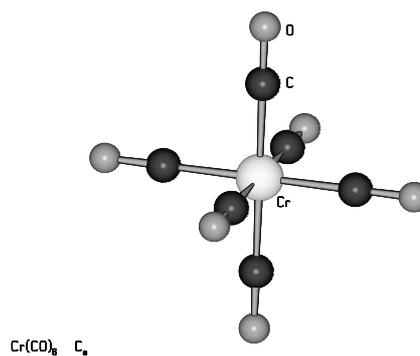
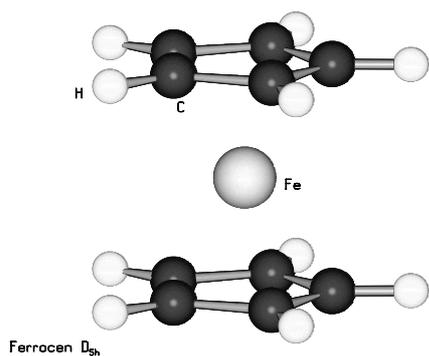
### C.4. Beschleunigungsfaktoren $\bar{A}$ , $B$

Tabelle C.3.: Beschleunigungsfaktoren  $\bar{A}$  und  $B$  (in Klammern) in % der Kraftfeld Hesse-Matrix  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  (siehe Abschnitt 3.1) für Optimierungen im Raum der kartesischen (CART) und der redundant, internen Koordinaten (IREN) mit zwei verschiedenen RELAX Parametersätzen (DEFAULT und NOLIMIT).

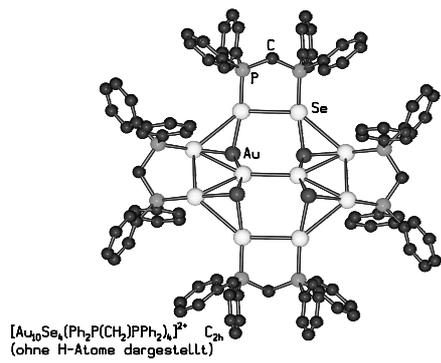
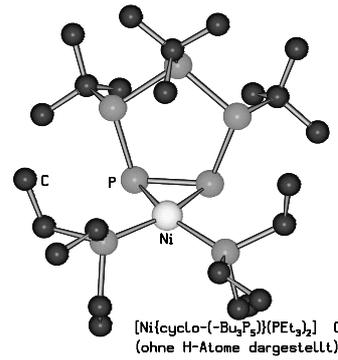
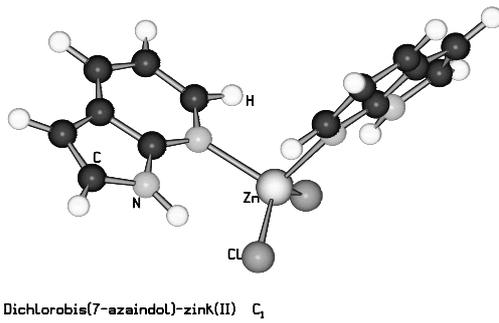
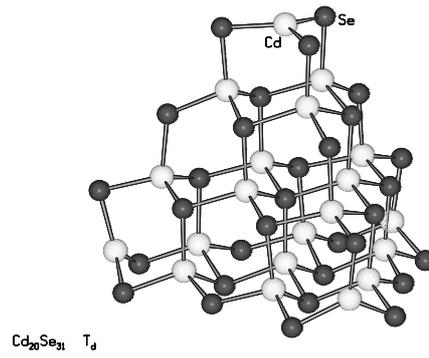
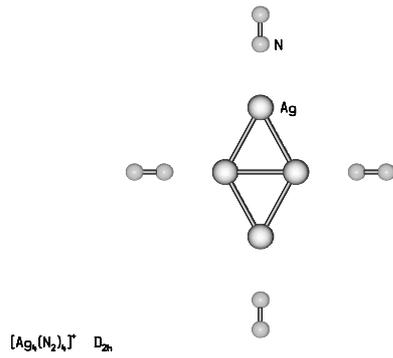
$\underline{\underline{H}}^{UFF} \rightarrow$		CART		IREN	
Diagonalmatrix $\downarrow$		DEFAULT	NOLIMIT	DEFAULT	NOLIMIT
CART	DEFAULT	55.3 (65.2)	64.2 69.6	67.7 (73.5)	67.5 (69.6)
	NOLIMIT	55.3 (65.4)	64.3 (69.8)	67.8 (73.6)	67.5 (73.6)
IREN	DEFAULT	-35.4 (-28.6)	-12.8 (-12.2)	1.5 (2.0)	0.6 (2.0)
	NOLIMIT	-32.0 (-26.0)	-10.0 (-10.0)	3.6 (4.0)	3.0 (4.0)

# D. Übergangsmetallverbindungen (ÜM)

## D.1. Strukturen der Moleküle



## D. Übergangsmetallverbindungen (ÜM)



## D.2. Anzahl der Geometriezyklen

Tabelle D.1.: Anzahl der Optimierungszyklen<sup>a</sup> zur Bestimmung der Grundzustandsgeometrie im Raum der redundanten, internen und kartesischen Koordinaten mit  $\underline{H}^{UFF}$  (UFF) und mit einer Diagonalmatrix (DIAG) als Startwert und zwei Parametersätzen für den Geometrieoptimierer RELAX

Raum der kartesischen Koordinaten							
Molekül	Anzahl der		$ g^{(1)} $ /a.u.	DEFAULT <sup>b</sup>		NOLIMIT <sup>c</sup>	
	Atome	Symmetrie		UFF	DIAG	UFF	DIAG
FeCp <sub>2</sub>	21	D <sub>5h</sub>	0.1788	13	14	7	9
Cr(CO) <sub>6</sub>	13	C <sub>s</sub>	0.6998	23	33	8	15
Cr(CO) <sub>6</sub> <sup>d</sup>	13	C <sub>s</sub>	0.2859	8	13	7	11
Fe <sub>6</sub> Br <sub>12</sub>	18	D <sub>3d</sub>	0.1111	21	18	14	17
HgC <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	11	C <sub>2h</sub>	0.0825	9	20	9	19
(HgPMe) <sub>4</sub>	24	C <sub>2v</sub>	0.0726	56	100	41	94
Cd <sub>20</sub> Se <sub>31</sub>	51	T <sub>d</sub>	0.0615	18	18	21	25
Ag <sub>4</sub>	4	D <sub>2h</sub>	0.0137	5	6	5	6
[Ag <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	12	D <sub>2h</sub>	0.1048	12	22	13	20
Zn-Komplex <sup>e</sup>	32	C <sub>1</sub>	0.3321	157	243	134	282
Ni-Komplex <sup>f</sup>	89	C <sub>1</sub>	0.0999	58	174	51	159
Au-Komplex <sup>g</sup>	210	C <sub>2h</sub>	0.5070	265	>330	127	>302

Raum der redundanten, internen Koordinaten							
Molekül	Anzahl der		$ g^{(1)} $ /a.u.	DEFAULT <sup>b</sup>		NOLIMIT <sup>c</sup>	
	Atome	Symmetrie		UFF	DIAG	UFF	DIAG
FeCp <sub>2</sub>	21	D <sub>5h</sub>	0.1788	9	8	7	8
Cr(CO) <sub>6</sub>	13	C <sub>s</sub>	0.6998	9	9	7	8
Cr(CO) <sub>6</sub> <sup>d</sup>	13	C <sub>s</sub>	0.2859	8	7	12	7
Fe <sub>6</sub> Br <sub>12</sub>	18	D <sub>3d</sub>	0.1111	10	14	10	14
HgC <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	11	C <sub>2h</sub>	0.0825	5	6	5	7
(HgPMe) <sub>4</sub>	24	C <sub>2v</sub>	0.0726	12	13	12	22
Cd <sub>20</sub> Se <sub>31</sub>	51	T <sub>d</sub>	0.0615	16	20	20	23
Ag <sub>4</sub>	4	D <sub>2h</sub>	0.0137	4	5	4	5
[Ag <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	12	D <sub>2h</sub>	0.1048	12	10	10	10
Zn-Komplex <sup>e</sup>	32	C <sub>1</sub>	0.3321	24	27	54	64
Ni-Komplex <sup>f</sup>	89	C <sub>1</sub>	0.0999	21	30	13	31
Au-Komplex <sup>g</sup>	210	C <sub>2h</sub>	0.5070	38	31	43	58

<sup>(a)</sup> Konvergenzkriterien  $\Delta E \leq 10^{-6}$  a.u. und L<sub>2</sub>-Norm des Gradienten  $\leq 10^{-3}$  a.u.

<sup>(b)</sup> RELAX-Parameter DEFAULT: dqmax=0.3

<sup>(c)</sup> RELAX-Parameter NOLIMIT: dqmax=10.3

<sup>(d)</sup> Atomtypen der Kraftfeld Berechnung wurden variiert (siehe Abschnitt 3.2.4).

<sup>(e)</sup> Dichlorobis(7-azaindol)-zink (II)

<sup>(f)</sup> [Ni{ *cyclo* - (*t*-Bu<sub>3</sub>P<sub>5</sub>) } (PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

<sup>(g)</sup> [Au<sub>10</sub>Se<sub>4</sub>(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)PPh<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

### D.3. Reduktionsfaktor $R_G$

Tabelle D.2.:  $R_G$  in % (siehe Abschnitt 3.1) für Optimierungen im Raum der kartesischen Koordinaten und zwei Parametersätzen für RELAX (DEFAULT und NOLIMIT)

Molekül	Anzahl der		$ g^{(1)} $ /a.u.	DEFAULT		NOLIMIT	
	Atome	Symmetrie		UFF	DIAG	UFF	DIAG
FeCp <sub>2</sub>	21	D <sub>5h</sub>	0.1788	17.7	32.7	77.1	35.5
Cr(CO) <sub>6</sub>	13	C <sub>s</sub>	0.6998	7.8	33.9	67.3	-483.5
Fe <sub>6</sub> Br <sub>12</sub>	18	D <sub>3d</sub>	0.1111	5.2	26.3	69.2	26.3
HgC <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	11	C <sub>2h</sub>	0.0825	18.3	6.0	52.6	6.0
(HgPMe) <sub>4</sub>	24	C <sub>2v</sub>	0.0726	5.7	36.8	57.4	36.8
Cd <sub>20</sub> Se <sub>31</sub>	51	T <sub>d</sub>	0.0615	9.9	8.1	65.6	8.1
Ag <sub>4</sub>	4	D <sub>2h</sub>	0.0137	73.2	21.6	73.2	21.6
[Ag <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	12	D <sub>2h</sub>	0.1048	21.1	-291.6	50.5	-291.6
Zn-Komplex <sup>a</sup>	32	C <sub>1</sub>	0.3321	12.4	57.8	74.5	-10.0
Ni-Komplex <sup>b</sup>	89	C <sub>1</sub>	0.0999	13.7	43.2	52.7	43.2
Au-Komplex <sup>c</sup>	210	C <sub>2h</sub>	0.5070	6.5	-191.8	81.6	13.6

<sup>(a)</sup> Dichlorobis(7-azaindol)-zink (II)

<sup>(b)</sup> [Ni{ *cyclo* - (*t*-Bu<sub>3</sub>P<sub>5</sub>)}](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

<sup>(c)</sup> [Au<sub>10</sub>Se<sub>4</sub>(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)PPh<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

### D.4. Beschleunigungsfaktoren $\bar{A}$ , $\bar{B}$

Tabelle D.3.: Beschleunigungsfaktoren  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  (in Klammern) in % der Kraftfeld Hesse-Matrix  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  (siehe Abschnitt 3.1) für Optimierungen im Raum der kartesischen (CART) und der redundant, internen Koordinaten (IRED) mit zwei verschiedenen RELAX Parametersätzen (DEFAULT und NOLIMIT, siehe Abschnitt 3).

$\underline{\underline{H}}^{UFF} \rightarrow$		CART		IRED	
Diagonalmatrix ↓		DEFAULT	NOLIMIT	DEFAULT	NOLIMIT
CART	DEFAULT	28.5 (34.9)	43.8 (55.9)	59.2 (83.0)	56.5 (55.9)
	NOLIMIT	17.0 (32.7)	39.8 (54.4)	53.7 (82.5)	52.5 (79.4)
IRED	DEFAULT	-166.9 (-258.3)	-87.7 (-142.8)	9.9 (13.5)	-3.8 (-9.4)
	NOLIMIT	-90.4 (-151.0)	-34.7 (-70.0)	18.6 (34.6)	15.7 (23.3)

## E. UFF-Implementierung in TURBOMOLE

Die UFF Implementierung erfolgte streng nach der Veröffentlichung von Rappé et. al. [7]. Insbesondere werden die Bindungsterme mit dem harmonischen Potential, die van-der-Waals-Wechselwirkungen(WW) mit dem Lennard-Jones-Potential beschrieben. Für die Torsionsterme werden die sieben Fälle, welche in [7] beschrieben werden, unterschieden. Nichtbindende Wechselwirkungen werden für Atompaare, die in einer 1,4 (oder höheren) Nachbarschaftsbeziehung zueinander stehen, berechnet. Es ist also kein Cutoff implementiert. Die Kraftfeldparameter sind [7] entnommen. Die Partialladungen für die elektrostatischen Nichtbindungsterme werden mit dem Charge Equilibration Modell (QEq) [11] berechnet. Die Geometrieoptimierung erfolgt mit dem Newton-Verfahren mit einem anschließenden Linesearch, wenn der Gradient  $\underline{g}^{(k)}$  des Moleküls sich im Bereich  $\text{EPSSTEEP} > \underline{g}^{(k)} > \text{EPSSEARCH}$  befindet. Die Standardwerte für EPSSTEEP und EPSSEARCH sind 0.05 a.u. bzw.  $1 \cdot 10^{-3}$  a.u.. Ist der Gradient größer als EPSSTEEP wird ein Deepest-Descent-Schritt, ist  $\underline{g}^{(k)}$  kleiner als EPSSEARCH wird kein Linesearch im Anschluß an den Newton-Schritt gemacht.

Es wurden die Moleküle, welche in den Veröffentlichungen von Rappé et. al. [7],[72] berechnet wurden, mit der UFF-Implementation im TURBOMOLE nachgerechnet. Die Strukturdaten der Moleküle wurden im Mittel bis 0.4 pm in den Bindungsabständen bzw.  $0.6^\circ$  in den Bindungswinkeln reproduziert. Die größte Abweichung im Bindungsabstand ist bei Methyl-Adamantan mit 1.0 pm und im Bindungswinkel bei Imidazol mit  $1.8^\circ$ . Diese Abweichungen haben ihre wahrscheinliche Ursache in der unterschiedlichen Weise der Berechnung der Partialladungen. In der vorgestellten Implementation werden nach jedem Zyklus die Partialladungen neu berechnet. In den UFF-Rechnungen aus [7],[72] werden die Partialladungen im ersten Zyklus berechnet und dann konstant gehalten.

### E.1. Realisierung

Als Eingabe verlangt UFF nur die kartesischen Koordinaten. Das Format der Koordinaten-datei entspricht genau dem TURBOMOLE-Format. Außer dem chemischen Symbol kann u.a. noch die Hybridisierung des Atoms angegeben werden. Dies geschieht mit eine fünfziffrigen Zeichenkette, die diese Informationen enthält [7]. Daher kann z.B. die Hybridisierung des C-Atoms im Propan durch eine 3 angegeben werden (C 3; Achtung **kein** \_ zwischen C und 3). Wird keine Hybridisierung angegeben, versucht, das Programm einen Wert der Hybridisierung ausgehend von der Anzahl der nächsten Nachbarn zu bestimmen. Jeder Atomtyp wird mit den folgenden Parametern charakterisiert:  $r_I$  - 'natürlicher' Bindungsradius,  $\theta_I$  - 'natürlicher' Bindungswinkel,  $x_I$  - van der Waals Radius,  $D_I$  - van derWaals Energie,  $Z_I$  - effektive Ladung,  $\chi_I$  - Elektronegativität. Diese Informationen sind in [7] für die Atome des gesamten Periodensystems angegeben. Weiterhin wird über die Hybridisierung des Atoms, die weiter unten beschriebenen Kraftfeldparameter für z.B. Bindungsterme die Bindungsordnung (BO), ermittelt.

## E. UFF-Implementierung in TURBOMOLE

Es wird dann der Block \$uff in der control-Datei, falls er nicht vorhanden ist, generiert (siehe E.1.1). Dann berechnet das Programm die Konnektivität, d.h. die nächsten Nachbarn des Atoms  $i$  ( $i=1,\dots,\text{NATOMS}$ ;  $\text{NATOMS}$ =Anzahl der Atoms des Moleküls) und daraus die gesamten Terme, welche das Kraftfeld aufbauen. Die Konnektivität wird über ein reines Abstandskriterium ermittelt, d.h. es besteht eine Bindung zwischen Atom  $i$  und  $j$ , falls der Abstand von  $i$  und  $j$  kleiner als die Summe der Atomradien multipliziert mit einem Eingabeparameter (DFAC, siehe E.1.2) ist. Der Defaultwert von DFAC ist 1.10. Falls das Molekül eine ungewöhnliche Topologie besitzt, kann die Konnektivität auch vorgegeben werden und ausgehend davon die gesamten Kraftfeldterme berechnet. Die Topologie, die Kraftfeldterme und die Partialladungen werden in der Datei UFFTOPOLOGY abgespeichert und können so nachträglich gegebenenfalls editiert werden (siehe E.1.2).

Am Ende einer Single-Point-Rechnung oder eines konvergierten Laufs wird die kartesische Hesse-Matrix ausgegeben. Die Kraftkonstanten werden analytisch berechnet und mit der numerischen verglichen. Anschließend werden die Translations- und Rotationsbeiträge herausprojiziert und die resultierende Hesse-Matrix ausgegeben. Die Ausgabe der berechneten Koordinaten, der kartesischen Gradienten sowie der kartesischen Hesse-Matrix entspricht genau dem Format, welches das Programmsystem TURBOMOLE verlangt.

### E.1.1. Block \$uff in der TURBOMOLE control-Datei

Es wird, falls noch kein Eintrag für UFF in der control-Datei existiert, der Block \$uff in der control-Datei generiert. Er sieht standardmäßig folgendermaßen aus:

```
$uff
      1      1      1 ! maxcycle,modus,nreq
      111111      ! iterm
      0.10D-07 0.10D-04      ! econv,gconv
      0.00 1.10      ! qtot,dfac
      0.50D-01 0.10D-04      0.30 ! epssteep,epssearch,dqmax
      25      0.10      0.00 ! mxls,dhls,ahls
      1.00      0.00      0.00 ! alpha,beta,gamma
      F      F      ! transform,lnumhess
```

mit

maxcycle	:	Anzahl der Optimierungszyklen (maxcycle=1: Single-Point-Rechnung)
modus	:	kann +1 oder -1 sein. Falls Modus -1 ist wird nur die Topologie des Moleküls berechnet. Bei +1 wird neben der Topologie noch die Energie, der Gradient und die Kraftkonstantenmatrix berechnet.
nreq	:	Ein Parameter zur Berechnung der Partialladungen der Atome. nreq=0: Partialladungen werden zu Beginn einer UFF-Rechnung berechnet, falls noch keine UFFTOPOLOGY-Datei existiert nreq>0: Partialladungen werden nach nreq-Zyklen neu berechnet.
iterm	:	Schalter für die einzelnen Kraftfeldterme: 100000 : Nur Bindungsterme werden berechnet. 010000 : Nur Winkelsterme werden berechnet. 001000 : Nur Torsionsterme werden berechnet.

## E. UFF-Implementierung in TURBOMOLE

	000100	: Nur Inversionsterme werden berechnet.
	000010	: Nur nichtbindende WW-Terme (van-der Waals) werden berechnet.
	000001	: Nur nichtbindende WW-Terme (elektrostatisch) werden berechnet.
econv, gconv		: Konvergenzkriterium für Energie bzw. Gradient bei Geomerieoptimierungen
qtot		: Ladung des Moleküls
dfac		: Abstandsfaktor zur Bestimmung der Molekültopologie (siehe oben)
epssteep		: Falls die Norm des Gradienten größer als EPSSTEEP ist, wird anstatt eines Newton-Schrittes ein Deepest-Descent-Schritt gemacht.
epssearch		: Falls die Norm des Gradienten kleiner EPSSEARCH ist, wird kein Linesearch mehr nach einem Newton-Schritt gemacht.
dqmax		: Maximale Verschiebung einer Koordinate.
mxls,dhls,ahls		: Linesearch-Parameter: ahls : Startwert dhls : Inkrement mxls : Anzahl der Energieberechnungen
alpha, beta,gamma		: Modifizierungsparameter für Eigenwerte der Hesse-Matrix (siehe E.2): $f(x)=x*(alpha+beta*\exp(-gamma*x))$
transform		: Schalter, um Koordinaten ins Hauptachsensystem zu transformieren
lnumhess		: Schalter, um die numerische Kraftkonstanenmatrix herauszuschreiben

### E.1.2. Aufbau einer Topologie-Datei

Die Topologie-Datei beginnt mit dem Kommando \$ufftopology und wird mit \$end abgeschlossen. Sie besteht aus den Blöcken nxtnei12, nxtnei13, nxtnei14, connectivity, angle, torsion, inversion, nonbond und qpartial.

In den ersten drei Blöcken sind die nächsten (nxtnei12), die übernächsten (nxtnei13) sowie die überübernächsten (nxtnei14) Nachbarn jedes Atoms aufgelistet. Die Nachbarn werden in allen Blöcken in derselben Weise ausgegeben. Zunächst wird die Atomnummer und die Anzahl der Nachbarn ausgegeben, gefolgt in der nächsten Zeile von der Liste der Atomnummern, die zum Atom verbunden sind. In den folgenden Blöcken sind die verschiedenen Kraftfeldterme aufgelistet. Es sind die Bindungsterme (connectivity), die Winkelterme (angle), die Torsionsterme (torsion), die Inversions- oder out-of-plane-Terme (inversion) sowie die Nichtbindungsterme (nonbond).

Der Block der Bindungsterme beginnt mit der Anzahl der zu berechneten Bindungsterme. Dann folgen in einer Zeile die einzelnen Bindungsterme:

$$I \quad J \quad d \quad BO,$$

wobei  $I, J$  die Atomnummern sind,  $d$  der Abstand in a.u. und  $BO$  die Bindungsordnung ist. Es wird also eine Konnektivitätsliste aufgebaut.

Zu Beginn des Blocks der Winkelterme steht die Anzahl der zu berechnenden Winkelterme. Dann folgen pro Zeile die einzelnen Winkelterme:

$$J \quad I \quad K \quad wtyp \quad \theta \quad nr_{JI} \quad nr_{IK},$$



## E. UFF-Implementierung in TURBOMOLE

ityp=3 : I ist As.  
ityp=4 : I ist Sb.  
ityp=5 : I ist Bi.  
ityp=9 : alle anderen Fälle.  
 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  : Inversionswinkel

Schließlich kommt der Block der Nichtbindungsterme mit der Anzahl dieser Terme. Es folgen dann pro Zeile die Nichtbindungsterme:

$$I \quad J \quad d,$$

wobei  $I, J$  die Atomnummern sind und  $d$  der Abstand in a.u. ist. Abschließend folgt der Block der Partialladungen der einzelnen Atome in a.u., welche mit dem QEq-Modell [11] berechnet werden.

Wie oben beschrieben, können die einzelnen Blöcke der Topologie nur mit Kenntnis der Konnektivität (Block nxtnei12) berechnet werden, so daß gegebenenfalls nur dieser Block vorgegeben werden kann.

### E.2. Modifizierung der Hesse-Matrix

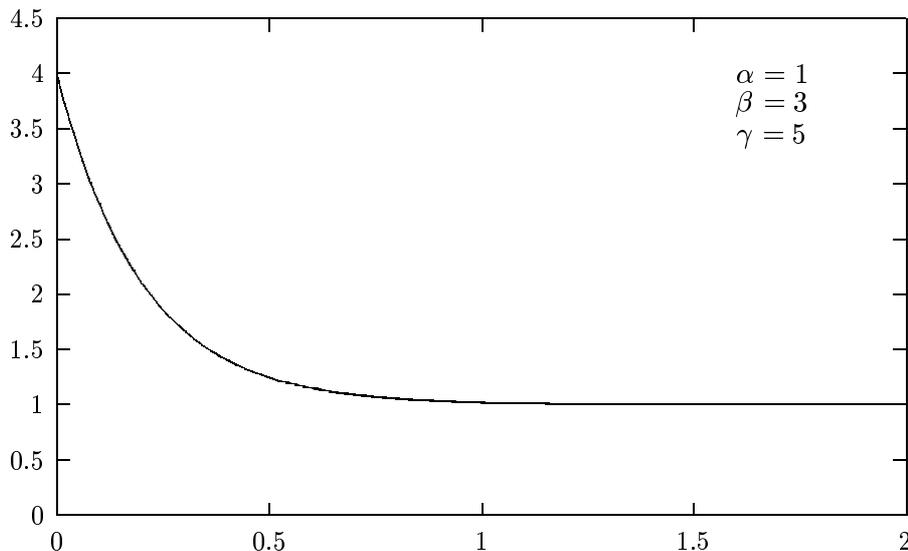


Abbildung E.1.: Beispiel einer Modifizierungs-Funktion von  $\underline{\tilde{H}}^{UFF}$   $f(x) = \alpha + \beta e^{-\gamma x}$

Da Abweichungen der niedrigsten Eigenwerten von  $\underline{H}^{UFF}$  auf die Konvergenz der Geometrieoptimierung den größten Einfluß haben, werden diese mit der Funktion (E.2) modifiziert. Aus den modifizierten Eigenwerten kann dann eine modifizierte Hesse-Matrix berechnet werden (siehe Gl. E.3).

### E. UFF-Implementierung in TURBOMOLE

Die Eigenwerte von  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$  ergeben sich aus der unitären Transformation ( $\underline{\underline{U}}^T = \underline{\underline{U}}^{-1}$ ):

$$\underline{\underline{U}}^T \underline{\underline{H}}^{UFF} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{\Lambda}} \quad (\text{E.1})$$

$\underline{\underline{\Lambda}}$  enthält in der Diagonalen die Eigenwerte  $\lambda_i$  und die Spalten-Vektoren von  $\underline{\underline{U}}$  sind die entsprechenden Eigenvektoren von  $\underline{\underline{H}}^{UFF}$ . Werden die Eigenwerte mit folgender Funktion multipliziert

$$f(x) = \alpha + \beta e^{-\gamma x}, \quad (\text{E.2})$$

so ergibt sich aus Gleichung (E.1) eine modifizierte Hesse-Matrix  $\underline{\underline{\tilde{H}}}^{UFF}$ :

$$\underline{\underline{\tilde{H}}}^{UFF} = \underline{\underline{U}} \cdot \underline{\underline{\tilde{\Lambda}}} \cdot \underline{\underline{U}}^T \quad (\text{E.3})$$

mit

$$\tilde{\lambda}_i = \lambda_i \cdot (\alpha + \beta e^{-\gamma \lambda_i}) \quad (\text{E.4})$$

### E.3. Struktur des Programms UFF

In Abbildung E.2 auf der nächsten Seite ist schematisch die Baumstruktur der Unterprogramme von UFF dargestellt. Es sind nur die wichtigsten Unterroutinen und Funktionen eingetragen. Anschließend folgt eine kurze Beschreibung der dort aufgeführten Routinen. Die wichtigsten Variablen sind im Kopf des Programms UFF erklärt. Die Routinen zur LU-Zerlegung (LUDCMP bzw. LUBKSB) und zur Singularvalue-Zerlegung (NCSVDCMP bzw. NCSVBKSB) stammen aus [88]. Die Unterprogramme GRPSMB, GETGEN, GROUP und NUCEX sowie HPROJ, GRDSYM, HSSSYM und DIAGIV sind in der TURBOMOLE-Bibliothek.

E. UFF-Implementierung in TURBOMOLE

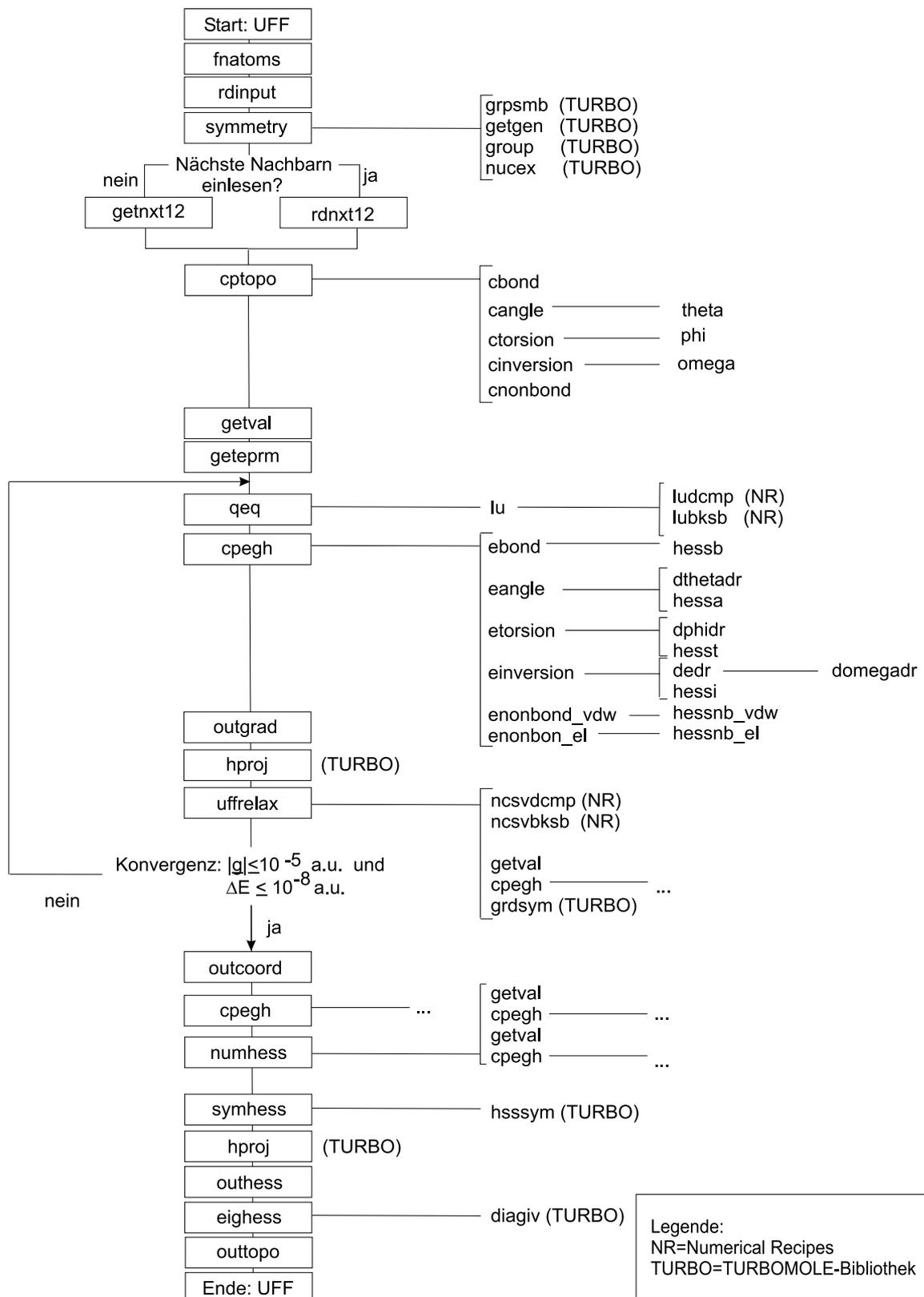


Abbildung E.2.: Baumstruktur (schematisch) der Unterprogramme von UFF

**Beschreibung der Routinen**

Name	Art	Kurze Beschreibung
fatoms	Funktion	Bestimmt die Anzahl der Atome NATOMS eines Moleküls
rdinput	Unterprogramm	Liest alle notwendigen Eingabeparameter ein
symmetry	Unterprogramm	Treiberprogramm zur Symmetriehandlung
getnxt12	Unterprogramm	Bestimmt die nächsten Nachbarn pro Atom
rdnxt12	Unterprogramm	Liest die nächsten Nachbarn pro Atom ein
cptopo	Unterprogramm	Treiberprogramm zur Berechnung der Topologie
cbond	Unterprogramm	Bestimmt die Bindungsterme
cangle	Unterprogramm	Bestimmt die Winkelsterme
theta	Funktion	Berechnet den Wert des Winkels
phi	Funktion	Berechnet den Wert des Torsionswinkels
omega	Funktion	Berechnet den Wert des Inversionswinkels
ctorsion	Unterprogramm	Bestimmt die Torsionsterme
cinversion	Unterprogramm	Bestimmt die Inversionsterme
cnonbond	Unterprogramm	Bestimmt die Nichtbindungsterme
getval	Unterprogramm	Berechnet die Längen und Winkel der Kraftfeldsterme
getepm	Unterprogramm	Berechnet die Parameter der Energieberechnung
qeq	Unterprogramm	Berechnet die Partialladungen mit dem QEq-Modell
lu	Unterprogramm	Treiber-Programm zur Berechnung der LU-Zerlegung
cpegh	Unterprogramm	Berechnet die Energie, den analytischen Gradienten und die analytische Hesse-Matrix
ebond	Unterprogramm	Berechnet den Anteil der Energie, des Gradienten und der Hesse-Matrix (Routine hessb), der von den Bindungstermen kommt
eangle	Unterprogramm	Berechnet den Anteil der Energie, des Gradienten und der Hesse-Matrix (Routine hessa), der von den Winkelstermen kommt
dthetadr	Unterprogramm	Berechnet die 1. Ableitung von $\theta$ nach den kartesischen Koordinaten
etorsion	Unterprogramm	Berechnet den Anteil der Energie, des Gradienten und der Hesse-Matrix (Routine hessd), der von den Torsionstermen kommt
dphidr	Unterprogramm	Berechnet die 1. Ableitung von $\phi$ nach den kartesischen Koordinaten
einversion	Unterprogramm	Berechnet den Anteil der Energie, des Gradienten und der Hesse-Matrix (Routine hessi), der von den Inversionstermen kommt
dedr	Unterprogramm	Berechnet die 1. Ableitung der Inversionsenergie nach den kartesischen Koordinaten
domegadr	Unterprogramm	Berechnet die 1. Ableitung von $\omega$ nach den kartesischen Koordinaten
enonbond_vdw	Unterprogramm	Berechnet den Anteil der Energie, des Gradienten und der Hesse-Matrix (Routine hessnb_vdw), der von den Nichtbindungstermen (van-der-Waals) kommt
enonbond_el	Unterprogramm	Berechnet den Anteil der Energie, des Gradienten

### E. UFF-Implementierung in TURBOMOLE

		und der Hesse-Matrix (Routine hessnb_el), der von den Nichtbindungstermen (elektrostatisch) kommt
outgrad	Unterprogramm	Gibt die kartesischen Gradienten aus
uffrelax	Unterprogramm	Relaxiert das Molekül mit dem Newton-Verfahren und anschließendem Linesearch
outcoord	Unterprogramm	Gibt die kartesischen Koordinaten aus
numhess	Unterprogramm	Berechnet die numerische, kartesische Hesse-Matrix
symhess	Unterprogramm	Symmetrisiert die Hesse-Matrix
outhess	Unterprogramm	Gibt die kartesische Hesse-Matrix aus
eighess	Unterprogramm	Berechnet die Eigenwert und -vektoren der kartesischen Hesse-Matrix
outtopo	Unterprogramm	Gibt UFF-Topologie aus

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Born and A. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 84:457, 1927.
- [2] P. Császár and P. Pulay. *J. Mol. Struct.*, 114:31, 1984.
- [3] J. Baker and W. J. Hehre. *J. Comp. Chem.*, 12:606, 1991.
- [4] J. M. Wittbrodt and H. B. Schlegel. *J. Mol. Struct.*, 55:398–399, 1997.
- [5] R. W. Kunz. *Molecular Modelling für Anwender*. B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 2. edition, 1997.
- [6] V. S. Allured, C. M. Kelly, and C. R. Landis. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:1, 1991.
- [7] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10024, 1992.
- [8] H. Wang and M. Frenklach. *J. Phys. Chem*, 97:3867, 1993.
- [9] H. Wang and M. Frenklach. *J. Chem. Phys.*, 98:11465, 1994.
- [10] M. Zander. *Polycyclische Aromaten*. B.G. Teubner-Verlag Stuttgart, 1995.
- [11] A. K. Rappé and W. A. Goddard III. *J. Phys. Chem.*, 95:3358, 1991.
- [12] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel. *Chem. Phys. Lett.*, 162:165, 1989.
- [13] A. Szabo and N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. McGraw Hill, 1st edition (revised) edition, 1989.
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- [15] J. Cioslowski. *Phys. Rev. Lett.*, 60:2141, 1988.
- [16] W. Kohn and L. Sham. *Phys. Rev. A*, 1140:1133, 1965.
- [17] H. Schmidtke. *Quantenchemie*. VCH, Weinheim, 2. edition, 1994.
- [18] R. Duscher. PhD thesis, Universität Tübingen, 1985.
- [19] J. Slater. *Phys. Rev.*, 81:385, 1951.
- [20] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nussair. *Can. J. Phys.*, 58:1200, 1980.
- [21] O. Treutler. PhD thesis, TH Karlsruhe, 1995.
- [22] B. I. Dunlap, W. D. Connolly, and J. R. Sabin. *J. Chem. Phys.*, 71:3396, 1979.

## Literaturverzeichnis

- [23] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, and A. Komornicki. *Chem. Phys. Lett.*, 208:359, 1993.
- [24] G. Englen-Müllges and F. Reuter. *Numerik-Algorithmen mit C-Programmen*. BI-Wiss.-Verlag, Mannheim, 1993.
- [25] H. Schiffer. PhD thesis, TH Karlsruhe, 1987.
- [26] G. Fogarasi, Z. Xuefeng, P.W. Taylor, and P. Pulay. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:8191, 1992.
- [27] B. A. Murtagh and W. H. Sargent. *Comp. J.*, 13:185, 1970.
- [28] W. C. Davidon. *Argonne Nat. Lab. report ANL-5990 Rev.*, 1959.
- [29] R. Fletcher and M. J. D. Powell. *Comp. J.*, 6:163, 1963.
- [30] C. G. Broyden. *J. Inst. Math. Appl.*, 6:76, 1970.
- [31] R. Fletcher. *Comp. J.*, 13:317, 1970.
- [32] D. Goldfarb. *Math. Comp.*, 24:23, 1970.
- [33] D. F. Shanno. *Math. Comp.*, 24:647, 1970.
- [34] P. Pulay. *J. Comp. Chem.*, 3:556, 1982.
- [35] P. Pulay. *Chem. Phys. Lett.*, 73:393, 1980.
- [36] H. B. Schlegel. *J. Comp. Chem.*, 3:214, 1982.
- [37] M. von Arnim and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 111:9183–9190, 1999.
- [38] M. Clark, R. D. Cramer, and van Opdenbosch, N. *J. Comp. Chem.*, 10:982, 1989.
- [39] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley Verlag, Stuttgart, 1999.
- [40] Y. H. Yuh, J.-H. Lii, and L. N. Allinger. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:8551, 1989.
- [41] S. J. Weiner, P. A. Kollmann, D. A. Case, U. Ch. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, and P. Weiner. *J. Am. Chem. Soc.*, 106:765, 1984.
- [42] R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and J. M. Karplus. *J. Comp. Chem.*, 4, 1983.
- [43] D. F. Shriver, P. W. Atkins, and C. H. Langford. *Anorganische Chemie*. VCH Verlag, Weinheim, 1. edition, 1992.
- [44] G. R. Brubaker and D. W. Johnson. *Coord. Chem. Rev.*, 53:1, 1984.
- [45] A. M. Bond, T. W. Hambley, and M. R. Snow. *Inorg. Chem.*, 24:1920, 1985.
- [46] J. C. A. Boeyens. *Inorg. Chem.*, 24:4149, 1985.
- [47] J. W. Lauher. *J. Am. Chem. Soc.*, 108:1521, 1986.
- [48] K. Gundertofte, T. Liljefors, P.-O. Norrby, and I. Petterson. *J. Comp. Chem.*, 17:429, 1996.

## Literaturverzeichnis

- [49] A. K. Rappé, C. J. Casewit, and K. S. Colwell. *Inorg. Chem.*, 32:3438–3450, 1993.
- [50] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, 1960.
- [51] M. O’Keefe and E. N. Brese. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:3226, 1991.
- [52] C. J. Casewit, K. S. Colwell, and A. K. Rappé. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10046, 1992.
- [53] M. R. Badgers. *J. Chem. Phys.*, 2:2128, 1934.
- [54] T. A. Halgren. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:4710, 1990.
- [55] S. Mayo, B. Olafson, and W. A. Goddard III. *J. Phys. Chem.*, 94:8897, 1990.
- [56] D. Bakowies. PhD thesis, Universität Zürich, 1994.
- [57] H. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Franz Deuticke Leipzig und Wien, 1937.
- [58] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople. *Gaussian 98, Revision A.7*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [59] M. Häser and R. Ahlrichs. *J. Comp. Chem.*, 10:104, 1989.
- [60] M. von Arnim and R. Ahlrichs. *J. Comp. Chem.*, 19:1746, 1998.
- [61] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38(6):3098–3100, 1988.
- [62] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 33(12):8822–8824, 1986.
- [63] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 34:7046, 1986.
- [64] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 97(4):2571–2577, 1992.
- [65] K. Eichkorn, H. Treutler, O. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs. *Chem. Phys. Lett.*, 242:652, 1995.
- [66] P. Pulay. *Chem. Phys. Lett.*, 23:393, 1980.
- [67] P. Csaszar and P. Pulay. *J. Chem. Phys.*, 114:31, 1984.
- [68] C. G. Broyden. *J. Inst. Math. Appl.*, 6:76, 1970.
- [69] D. Goldfarb. *Math. Comput.*, 24:23, 1970.
- [70] R. Fletcher. *Comput. J.*, 13:317, 1970.

## Literaturverzeichnis

- [71] D. F. Shannon. *ibid.*, 24:647, 1970.
- [72] C. J. Casewit, K. S. Colwell, and A. K. Rappé. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10035, 1992.
- [73] W. A. Morgan, E. D. Feigelson, H. Wang, and M. Frenklach. *Science*, 252:109, 1991.
- [74] K. May, S. Dapprich, F. Furche, B. V. Unterreiner, and R. Ahlrichs. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:5084, 2000.
- [75] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 104(22):9047–9052, 1996.
- [76] P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chablowski, and M. J. Frisch. *J. Phys. Chem.*, 98:11623, 1994.
- [77] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 100(8):5829–5835, 1994.
- [78] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, and A. Ahlrichs. *Theor. Chem. Acc.*, 97:119, 1997.
- [79] The basis sets are available from the TURBOMOLE homepage <http://www.turbomole.com> via FTP Server Button (in the subdirectories basen, jbasen, and cbasen).
- [80] G. E. Davico, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, G. G. Ellison, and R. R. Squires. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:2590, 1995.
- [81] P. G. Wenthold and R. R. Squires. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:6401, 1994.
- [82] D. F. McCillen and D. M. Golden. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 33:493, 1982.
- [83] R. D. J. Froese and K. Morokuma. *J. Phys. Chem. A*, 103:4580, 1999.
- [84] K. Tamagawa, T. Iijima, and M. Kimura. *J. Mol. Struct*, 30:243, 1976.
- [85] E. Kraka and D. Cremer. *Chem. Phys. Lett.*, 216:333, 1993.
- [86] A. Becker. PhD thesis, TH Karlsruhe, 1997.
- [87] M. Brüggert, Z. Hu, and K. J. Hüttinger. *Carbon*, 37:2021, 1997.
- [88] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, 1988.

# Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei Herrn Ahlrichs bedanken. Ohne seine sehr fürsorgliche und kompetente Unterstützung wäre diese Arbeit undenkbar gewesen.

Bei den Mitgliedern des Arbeitskreises kann man sich nur bedanken. Eine solche kollegiale, nette und auch zugleich kompetente Gruppe findet man selten. Insbesondere möchte ich mich bei Malte von Arnim, mein früherer Zimmerkollege, Uwe Huniar, mein jetziger Bürokollege, Marco Kattannek sowie Simon D. Elliot, der jetzt wieder zu Hause in Irland ist, für die Unterstützung und sehr gute Atmosphäre bedanken. Daneben danke ich Phillip Furche, Babara Unterreiner, Peter Deglmann, Andreas Köhn, Florian Weigend, Marek Sierka.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 551 ('Kohlenstoff aus der Gasphase: Elementarreaktionen, Strukturen, Werkstoffe').

# Lebenslauf

Name : Klaus May

Anschrift : Welfenstr. 28  
76137 Karlsruhe

Geburtsdatum : 16. August 1967 in Baumholder

Familienstand : ledig

1973-1979 : Grundschule und Realschule in Baumholder

1979-1986 : Göttenbach-Gymnasium in Idar-Oberstein

1986-1989 : Ausbildung zum mathematisch-technischen Assistenten (MATA) am Forschungszentrum Karlsruhe (FZK)

1989-1990 : MATA im FZK in der Abteilung für numerische Physik unter Leitung von Prof. Dr. W. Schmitt

1990-1996 : Chemiestudium an der TH Karlsruhe

20.12.1996 : Diplom (Dipl.-Chem.) der Universität Karlsruhe

1998 : Beginn der Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Karlsruhe unter Leitung von Prof. Dr. R. Ahlrichs